

2022年10月28日(金)

E会場

ポリマー・オリゴマー

[2E01-2E05] ポリマー・オリゴマー

座長:和田 透(北陸先端科学技術大学院大学)

09:00 ~ 10:15 E会場 (12E会議室)

[2E01] 非環式ジエンメタセシス重合による光学活性ジオール部位を有するバイオベース脂肪族ポリエステル合成

○勇 かのこ¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

09:00 ~ 09:15

[2E02] モリブデン-アルキリデン錯体触媒を用いた非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合によるバイオベースポリエステルの合成

○小嶋 美華¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学大学院)

09:15 ~ 09:30

[2E03] ノルボルネン/ブタジエン共重合体と部分水素化ポリ共役ジエンとのクロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成と物性評価

○大塚 理輝¹、田中 亮¹、中山 祐正¹、塩野 毅¹ (1. 広島大学大学院先進理工)

09:30 ~ 09:45

[2E04] ニッケル錯体/EtAlCl₂からなる不均一系触媒を用いたブテン低重合によるバイオジェット燃料の製造○神坂 樹¹、春田 真吾¹、平原 実留¹、荻原 仁志¹、○黒川 秀樹¹ (1. 埼玉大学)

09:45 ~ 10:00

[2E05] モンモリロナイト担持4族メタロセン/後周期遷移金属錯体からなる hybridエチレン重合触媒の開発

○田中 祐輔¹、山本 和弘²、平原 実留¹、荻原 仁志¹、黒川 秀樹¹ (1. 埼玉大学、2. 日本ポリケム (株))

10:00 ~ 10:15

ポリマー・オリゴマー

[2E06-2E07] ポリマー・オリゴマー

座長:野村 琴広(東京都立大学)

10:30 ~ 11:30 E会場 (12E会議室)

[2E06] Relationship between molecular structure of internal donors and catalytic performance: Impact of alkyl groups of phthalates

○Khoshsefat Mostafa^{1,2}、ChammingkwanPatchanee^{1,2}、Terano Minoru^{1,2}、Taniike Toshiaki^{1,2}

(1. Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology、2. DPI)

10:30 ~ 10:45

[2E07] 【招待】リビング配位重合触媒の開発とシクロオレフィン共重合体への応用

○塩野 毅¹ (1. 広島大学)

10:45 ~ 11:30

ポリマー・オリゴマー

[2E08-2E10] ポリマー・オリゴマー (3)

座長:押木 俊之(岡山大学)

13:00 ~ 14:15 E会場 (12E会議室)

[2E08] 架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体を用いたエチレン/ノルボルネングラジエント共重合体の合成とその物性

○右佐林 汰一¹、田中 亮¹、中山 祐正¹、塩野 毅¹ (1. 広島大学)

13:00 ~ 13:15

[2E09] 均一系チタン錯体触媒による植物油のトランスエステル化触媒の開発とポリエステル分解触媒への適用

○大木 友理子¹、青木 智志、荻原 陽平¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学理学研究科化学専攻)

13:15 ~ 13:30

[2E10] 【招待】石油精製との組み合わせを指向するポリオレフィンの触媒分解

○片田 直伸¹、川谷 優也¹、増田 大毅¹、菅沼 学史¹、辻 悦司¹ (1. 鳥取大学)

13:30 ~ 14:15

ポリマー・オリゴマー

[2E11-2E14] ポリマー・オリゴマー

座長:塩野 毅(広島大学)

14:45 ~ 15:45 E会場 (12E会議室)

[2E11] 機械学習ポテンシャルによる Ziegler-Natta触媒ナノ構造の非経験的構造決定

○筑間 弘樹¹、高埴 玄徳¹、Behler Jörg²、谷池 俊明¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. ゲオルク・アウグスト大学ゲッティンゲン)

14:45 ~ 15:00

[2E12] 開環メタセシス重合用錯体触媒となるタングステン前駆体の¹⁸³W NMRによる分析○押木 俊之¹、永井 大登¹、佐野 航介¹、越野 広雪²、小松 功典³、武藤 仁美³ (1. 岡山大学、2. 理化学研究所、3. 日本電子株式会社)

15:00 ~ 15:15

[2E13] X線全散乱によるメチルアルミノオキサンの構造解析

○和田 透¹、チャミンクワン パッチャニー¹、谷池 俊明¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

15:15 ～ 15:30

[2E14] 溶液 XAFS手法を用いたハーフチタノセン触媒によるシンジオ特異的スチレン重合の機構解析

○岩瀬 龍祐¹、伊澤 樹、吉川 聡一¹、山添 誠司¹、野村 琴広¹（1. 東京都立大学）

15:30 ～ 15:45

ポリマー・オリゴマー

[2E01-2E05] ポリマー・オリゴマー

座長:和田 透(北陸先端科学技術大学院大学)

2022年10月28日(金) 09:00 ~ 10:15 E会場 (12E会議室)

[2E01] 非環式ジエンメタセシス重合による光学活性ジオール部位を有するバイオベース脂肪族ポリエステルの合成

○勇 かのこ¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

09:00 ~ 09:15

[2E02] モリブデン-アルキリデン錯体触媒を用いた非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合によるバイオベースポリエステルの合成

○小嶋 美華¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学大学院)

09:15 ~ 09:30

[2E03] ノルボルネン/ブタジエン共重合体と部分水素化ポリ共役ジエンとのクロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成と物性評価

○大塚 理輝¹、田中 亮¹、中山 祐正¹、塩野 毅¹ (1. 広島大学大学院先進理工)

09:30 ~ 09:45

[2E04] ニッケル錯体/ EtAlCl_2 からなる不均一系触媒を用いたブテン低重合によるバイオジェット燃料の製造

神坂 樹¹、春田 真吾¹、平原 実留¹、荻原 仁志¹、○黒川 秀樹¹ (1. 埼玉大学)

09:45 ~ 10:00

[2E05] モンモリロナイト担持4族メタロセン/後周期遷移金属錯体からなる hybrid エチレン重合触媒の開発

○田中 祐輔¹、山本 和弘²、平原 実留¹、荻原 仁志¹、黒川 秀樹¹ (1. 埼玉大学、2. 日本ポリケム (株))

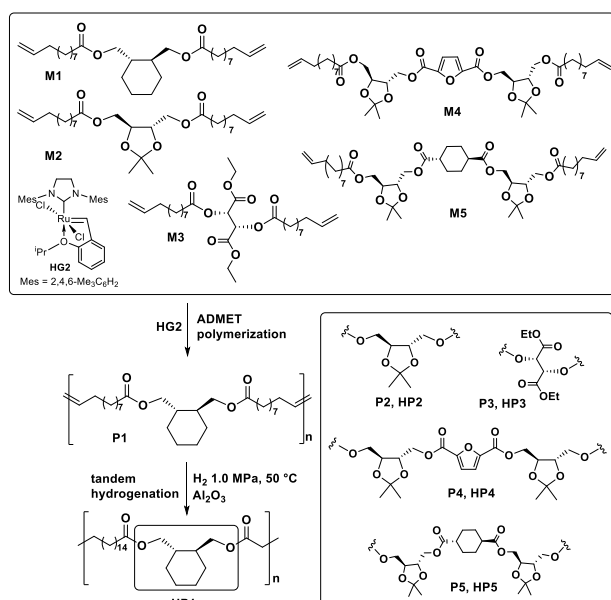
10:00 ~ 10:15

非環式ジエンメタセシス重合による 光学活性ジオール部位を有するバイオベース脂肪族ポリエステル合成

(都立大院理) ○ ^{いさみ} 勇 かのこ・^{のむらことひろ} 野村琴広

1. 緒言

豊富な非可食の植物資源から分解・再利用可能な高分子機能材料の創製は、従来の化石燃料から得られる高分子材料における懸案事項を払拭する重要課題と認識されている¹。本発表では植物油由来の長鎖不飽和脂肪酸と光学活性ジオールから対称型の各種 α,ω -ジエンモノマー (**M1-M5**) を合成し、ADMET 重合²⁻³⁾によるポリマーの合成とつづく tandem 水素化を検討したので、その結果を紹介する (Scheme 1)。



Scheme 1

2. 実験

実験操作は、窒素雰囲気下グローブボックス中あるいは真空ガス置換設備を用いて行った。得られたポリマーは NMR による同定及び GPC による分子量・分子量分布測定を行った。

3. 結果および考察

5 種類の植物由来のジオールと長鎖不飽和脂肪酸クロリドから 5 種類のモノマー (**M1-5**) を合成・同定した。Ru 触媒 (HG2) 存在下、モノマー **M1-4** の ADMET 重合により、単峰性の分子量分布を有するポリマーが得られた (Table 1)。ポリマーの ¹H-NMR スペクトルより、反応前後で末端オレフィンに相当するシグナルが内部オレフィンに変化したこと、他のシグナルには大きな変化がみられないことから、

ADMET 重合のみが進行したことを確認した。得られるポリマーの分子量は、重合時間や触媒量の影響を受けた。

さらに、得られたポリマーはいったん単離することなく、少量の Al₂O₃ を添加して 50 °C で水素化することで、飽和ポリマーを与えた。発表ではその詳細を報告する。

Table 1. ADMET Polymerization of **M1-4**.^a

monomer	cat / mol%	time / h	M_n^b	M_w/M_n^b
M1	2.0	3	15400	1.68
M1	2.0	6	16800	1.91
M1	2.0	24	18600	1.58
M1	1.0	24	18700	1.81
M1	0.5	24	19400	1.81
M2	2.0	3	14800	1.68
M2	2.0	6	15700	1.85
M2	2.0	24	21400	1.73
M2	1.0	24	23900	1.71
M2	0.5	24	34700	2.06
M3	2.0	3	12400	1.57
M3	2.0	6	12600	1.59
M3	2.0	24	20100	1.88
M3	1.0	24	14800	1.68
M3	0.5	24	10000	1.58
M4	2.0	24	17000	1.68
M4	1.0	24	19400	1.69
M4	0.5	24	21600	1.78

^aConditions: Ru cat. 2.0-0.5 mol%, monomer 0.65 mol in CHCl₃ 0.18 mL, 50 °C, H₂ 1.0 MPa, 24 h after addition of Al₂O₃. ^bGPC data in THF vs polystyrene standards.

References

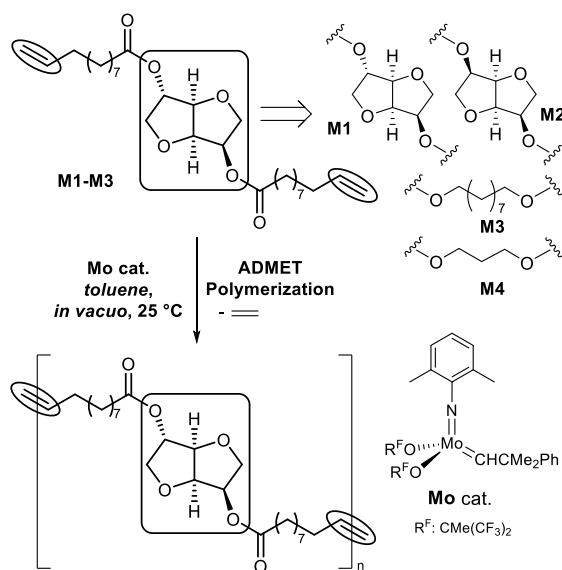
- 1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 5486–5505 (2021).
- 2) D. Le, C. Samart, S. Kongparakul, K. Nomura, *RSC Adv.*, **9**, 10245-10252 (2019).
- 3) K. Nomura, P. Chaijaroen, M. M. Abdellatif, *ACS Omega*, **5**, 18301-18312 (2020).

モリブデン−アルキリデン錯体触媒を用いた非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合によるバイオベースポリエステルの合成

(都立大院理) ○小嶋 ことひろ 美華・野村 かのむら 琴広

1. 緒言

天然に豊富に存在する非可食の植物資源(植物油)から分解・リサイクル可能な高分子機能材料の創製は、化石燃料から誘導される化学品合成の代替となる重要な基礎技術と認識されている¹⁾。非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合は目的ポリマーの合成の有用な手法であるが、優れた物性の発現にはより高分子量体の合成手法の開発が必要である。本研究では、植物油(不飽和脂肪酸)と糖化合物から誘導されるジエステル部位を中心に有する対称型の各種ジエンモノマー (M1-M4) を合成し、Schrock 型のモリブデン−アルキリデン錯体触媒、Mo(N-2,6-Me₂C₆H₃)(CHCMe₂Ph)[OC(CH₃)(CF₃)₂]₂、の存在下、ADMET 重合により長鎖脂肪酸ポリエステルを合成した。この手法により従来の Ru 触媒による重合での懸案事項であった高分子量ポリマーの合成^{2a,b)}が可能となったので、その結果を報告する。



Scheme 1

2. 実験

モノマー (M1-M4, Scheme 1) は既報²⁾に従い合成した。重合は窒素雰囲気下グローブボックス内で行い、途中真空ガス置換設備を用いて副生成物のエチレンを留去した。所定時間経過後にアルデヒドを加えて反応を停止させ、得られたポリマーは所定の精製操作の後、¹HNMR スペクトルによる同定及び、GPC による分子量・分子量分布測定を行った。

3. 結果および考察

Schrock 型 Mo 触媒 (Mo cat.) による M1 の ADMET 重合の結果の一部を Table 1 に示す。いずれの条件でも短時間で単峰性の分子量分布を有する高分子量ポリマーが得られた。得られるポリマーの分子量は溶媒量や使用する Mo 触媒量の影響を強く受けた。この手法による M1 の重合で数平均分子量が約 4 万のポリマーが得られ、スケールアップによる分子量の低下も見られなかった。また、中心部位の異なる M2-M4 の重合でも高分子量ポリマーが得られた。

得られたポリマーで試験片を調整し、引張試験を行ったところ、分子量の増加に伴い引張強度や破断伸びが向上した。発表では結果の詳細を報告する。

Table 1. ADMET polymerization of M1-M4.^a

mono-mer	ArCHO	time / h	toluene / mL	cat. / mol%	M_n^b	M_w/M_n^b
M1	TMS	4	0.72	5.0	10700	1.52
M1	TMS	6	0.72	5.0	16000	1.79
M1	TMS	6	0.72	2.5	32000	1.81
M1	TMS	6	0.72	1.0	34400	1.49
M1	Bz	6	0.72	1.0	31100	1.89
M1	Bz	6	0.72	2.5	25100	1.43
M1	Bz	6	0.36	2.5	25700	1.81
M1	Fc	6	0.72	2.5	39600	1.52
M2	Fc	6	0.72	2.5	35300	1.76
M3	Fc	6	0.72	2.5	25100	1.57
M4	Fc	6	0.72	2.5	35200	1.76
M1	Bz*	6	0.72	1.0	34800	1.60
M1	Bz*	6	0.72	0.5	39400	1.69
M1	Fc*	6	0.72	0.5	46100	1.84

^aConditions: M1 90.5 (or *271.5) μ mol, toluene, 25 °C. ^bGPC

data in THF vs polystyrene standards at 40 °C. TMS:

4-Me₃SiOC₆H₄CHO, Bz: PhCHO, Fc: Fc-CHO.

References

- 1) K. Nomura, N. W. B Awang, *ACS Sustainable Chem Eng.*, **9**, 5485 (2021).
- 2) a) K. Nomura., Chaijaoroen. P., Abdellatif, M. M., *ACS Omega*, **5**, 18301 (2020). b) M. Kojima, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Catalysts*, **11**, 1098 (2021).

ノルボルネン/ブタジエン共重合体と部分水素化ポリ共役ジエンとの クロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成と物性評価

(広島大) ^{おおつかり き}大塚理輝・^{たなかりょう}田中亮・^{なかやまゆうしょう}中山祐正・^{しおのたけし}塩野毅

1. 緒言

シクロオレフィン共重合体(COC)と呼ばれるエチレン/ノルボルネン共重合体は、低吸湿性の高耐熱光学樹脂であるが、脆性の改善が求められている。ポリノルボルネンとポリエチレン及びエチレンプロピレン連鎖からなるブロック共重合体が合成できれば、COCの物性改善が期待できるが、現在のところこのブロック共重合体を合成可能なリビング重合触媒は報告されていない。そこで本研究では、異なる重合機構によって得られたポリマー同士からマルチブロック共重合体を合成するのに有効である高分子クロスメタセシスを用いて、主鎖にC=C二重結合を有するノルボルネン/ブタジエン共重合体 P(NB/BD)と部分水素化したポリブタジエン(HPBD)やポリイソプレン(HPIP)をクロスメタセシスすることにより、ポリノルボルネンとポリエチレンやエチレン/プロピレン連鎖からなるブロック共重合体を合成し、物性を評価した。

2. 実験

原料の P(NB/BD)および HPBD, HPIP は文献に従って合成した。^{1),2)}クロスメタセシスは、NB/BDと HPBD または HPIP 各 0.5 g を *o*-ジクロロベンゼンに 130 °C で溶解し、グラブス-ホヘイダ第二世代触媒(ポリマーの二重結合の総数に対して 1 mol%)を加え行った。反応時間は30分とし、GPC, NMR, DSC にて分析した。

3. 実験結果および考察

P(NB/BD)($M_n = 67400$, $M_w/M_n = 1.9$, ブタジエン含率 0.93 mol%)と HPBD($M_n = 93800$, $M_w/M_n = 3.3$, 水素化率 93.6 %)をブレンドしたポリマーおよび得られたポリマーの GPC 曲線を **Figure 1** に示す。ブレンドポリマーの GPC 曲線では HPBD は正に、NB/BD は負にピークが検出された。反応生成物の GPC 曲線では HPBD と NB/BD のピークの間新たなピークが出現した。このことから NB/BD と HPBD の間でメタセシス反応が進行していることが分かった。

DSC 測定による熱分析の結果を **Figure 2** に示す。ブレンドポリマーの融点は 114.3 °C であったのに対し、反応生成物の融点は 111.9 °C と低下した。また融解エンタルピーに関しても -27.1 J/g から -22.9 J/g へと減少しており、結晶性の低下が確認できた。熱分析の結果からも NB/BD と HPBD の間でメタセシス反応が進行していることが示唆された。

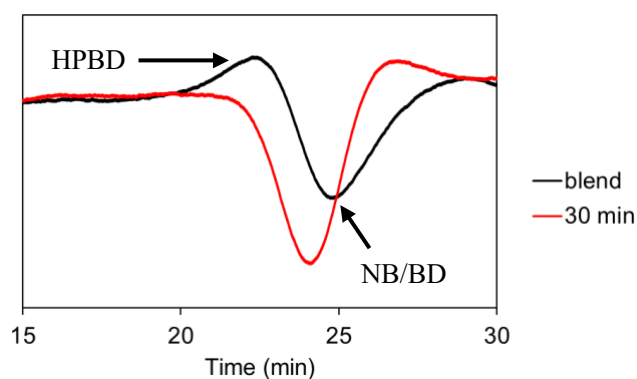


Figure 1. GPC curves of the blend polymer and the reaction product (*o*-dichlorobenzene, 140 °C)

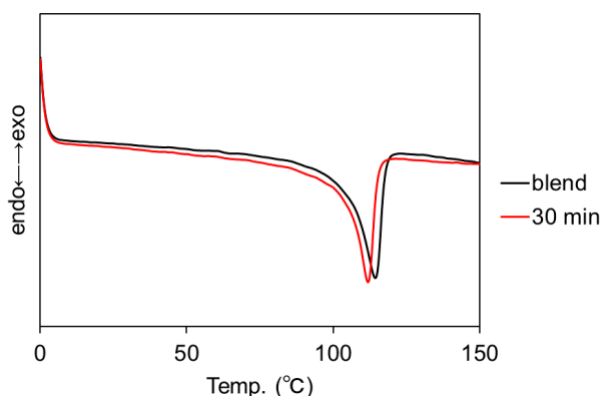


Figure 2. DSC curves of the blend polymer and the reaction product

1) S. I. Chowdhury, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polymer*, **2020**, 187, 122094.

2) 塩野毅, 永直文, 曾我和雄, 高分子論文集, 1993, 50, 873

ニッケル錯体/EtAlCl₂からなる不均一系触媒を用いた
ブテン低重合によるバイオジェット燃料の製造

(埼玉大) ^{かみさか}神坂 ^{いつき}樹、^{はるた}春田 ^{しんご}真吾、^{ひらはら}平原 ^{みる}実留、^{おぎはら}荻原 ^{ひとし}仁志、^{くろかわ}黒川 ^{ひでき}秀樹

1. 緒言

バイオマス由来の炭素数 8~16 の分岐オレフィン類 (BO)は、バイオジェット燃料の基油となる。我々は、エタノール脱水により容易に合成できるエチレンを原料としてNi系錯体を用いた多量化による分岐オレフィン類の合成を検討したが、主生成物は直鎖内部オレフィン類であり分岐オレフィン類の生成割合は低かった。そこで、エチレンの二量化により合成できる直鎖ブテン類を低重合 (oligomerization) させることで BO の合成を試みた。既報の特許では、カルボン酸 Ni 及び EtAlCl₂を組合せた均一系触媒が直鎖ブテン類を高選択的に二量化できると報告している^{1,2)}。本研究ではこの触媒系を不均一系触媒とするため、触媒成分のシリカ上への固定化を行い、ブテン類の重合によりその性能を評価した。

2. 実験方法

N₂ 雰囲気下、400 °Cで乾燥した SiO₂ (CARiACT, P-10) を EtAlCl₂ ヘキサン溶液で処理した。ヘキサンで洗浄後、EtAlCl₂処理した SiO₂に錯体接触量が 100 μmol-Ni g-SiO₂⁻¹ となるようにオクタン酸 Ni/THF 溶液を加えた。錯体接触後、ヘキサンで洗浄して未反応錯体を除去して不均一系触媒とした。

ブテン低重合には 30 ml オートクレーブを用い、ヘブタン 10 ml、触媒量 20 mg (Ni = 20 mmol)、スカベンジャー (Scav.) として EtAlCl₂ (Al/Ni = 140)、1- or 2-butene 2.0 g を加えて 45 °Cで 2 h 反応を行った。

3. 結果と考察

2-ブテンを原料としてオリゴメリゼーションした結果を Table 1 に示す。まず、用いるスカベンジャーを変えて検討を行った。その結果、スカベンジャーなし (Run 1) および非塩素系の TEA (Run 2), MMAO (Run3)では活性が発現しなかったのに対して、EtAlCl₂を用いた場合のみ 2-ブテン重合に活性を示した。ブテン類を重合させるためには反応系内に塩素を含む活性化剤の存在が不可欠であると考えられる。

Runs 4, 5, 6 は反応時間を変えて行ったオリゴメリゼーションの結果である。反応時間を 1 時間とすると、転化率はおおよそ半分となった (Run 4)。一方で反応時間を 4 時間としても転化率の大きな向上はみられなかった (Run 6)。また、反応時間を変えても液体生成物の割合 (liq.) および C₈-C₁₆ 成分の分布に大きな違いが無い

ことから、2 時間を越えると触媒の失活が起こっていると思われる。

Table 1 2-butene oligomerization over supported Ni complex ^{*1}

Run	Scav.	Conv. / %	TOF / h ⁻¹	Liq. / %	mol / %		
					C ₈	C ₁₂	C ₁₆
1	none	-	-	-	-	-	-
2	TEA	-	-	-	-	-	-
3	MMAO	-	-	-	-	-	-
4 ^{*2}	EtAlCl ₂	16	2750	98	90	9	<1
5	EtAlCl ₂	30	2660	99	86	13	1
6 ^{*3}	EtAlCl ₂	39	1720	98	84	14	2
7 ^{*4}	EtAlCl ₂	32	2630	98	87	12	1

^{*1} Reaction conditions: *n*-heptane 10 mL, 2-butene = 2.0 g, catalyst = 20 mg, temp. = 45 °C, time = 2 h, Liq. = liquid products. ^{*2} time = 1 h. ^{*3} time = 4 h. ^{*4} Homogeneous catalyst.

Run 5 における C₈ 生成物のクロマトグラムには少なくとも 15 種類の生成物が確認されており同定が難しかったが (Fig. 1)、得られたオレフィン類を水添した結果、生成物は 4 種類 (1 種類は少量) となり、そのうちの 2 種類は *n*-オクタンおよび 3-メチルヘプタンであった。

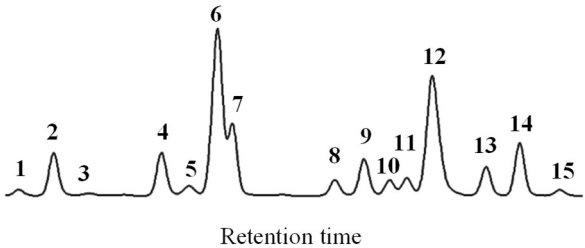


Fig. 1 Gas-chromatogram of the products in Run 5

この結果は C₈ 成分の少なくとも 2 種類が分岐生成物であることを示しており、本触媒系が分岐オレフィン類生成に有効であることが分かった。

本発表では 1-ブテンを原料とした場合の重合結果についても報告する。

- 1) 三井化学 (株)、特許第 3016644 号。
- 2) アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール、特許第 3154060 号。

モンモリロナイト担持 4 族メタロセン/後周期遷移金属錯体 からなる hybrid エチレン重合触媒の開発

(埼玉大*¹・日本ポリケム*²) ○田中祐輔*¹, 山本和弘*², 平原実留*¹,
荻原仁志*¹, 黒川秀樹*¹

1. 緒言

ポリエチレン(以下 PE)の分子量分布の拡大や PE への分岐の導入は成形加工性を向上させるが、単一の触媒および重合条件で望む物性の PE を製造するのは難しい。当研究室では、モンモリロナイト (以下 mont) の層間と表面に複数の錯体を固定した層間固定化+表面担持 hybrid 触媒を開発した¹⁾。本研究では、酸処理した mont の層間カチオンを Cu^{2+} イオンに交換後、Bis(imino)pyridine (以下 PBI) 配位子をインターカレートさせ、層間に低分子量 PE を生成する $\text{PBI}/\text{Cu}^{2+}$ 錯体を固定し、mont 表面に高分子量 PE を生成する (n - $\text{PrCp})_2\text{HfCl}_2$ 錯体 (以下 PCHf 錯体) を担持させた hybrid 触媒を調製することで、幅広い分子量分布を有する PE ブレンド

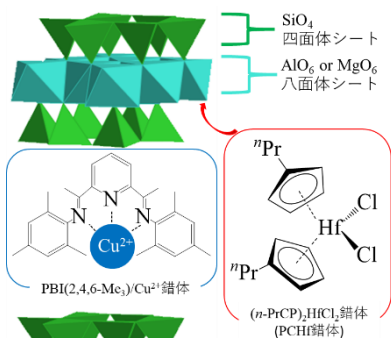


Fig. 1 hybrid 触媒

(以下 PEB) の合成を試みた。

2. 実験

・hybrid 触媒の調製

担体である Cu^{2+} -酸処理 mont に PBI 配位子の原料である 2,6-ジアセチルピリジンと 2,4,6-トリメチルアニリンのアセトニトリル溶液を 90 °C で 24 h 接触させた。その後、アセトニトリル、トルエン、 n -ヘキサンによるデカンテーション洗浄、減圧乾燥 (室温, 4 h) を行い、層間固定化触媒($\text{PBI}/\text{Cu}^{2+}$)を得た。続いて、調製した層間固定化触媒をトリイソブチルアルミニウム (以下 TIBA) により処理し、PCHf 錯体/トルエン溶液を接触させることで hybrid 触媒のトルエンスラリーを得た。

3. 結果・考察

Table 1 エチレン重合・エチレン/1-ヘキセン
共重合結果^{a)}

Entry	Catalyst	PBI配位子 接触量 / $\mu\text{mol g-mont}^{-1}$	PCHf錯体 接触量 / $\mu\text{mol g-mont}^{-1}$	Concentration of 1-Hexene / mol L^{-1}	Yield / g	T_m / °C
1	PBI/ Cu^{2+}	200	0	0	1.566	136.4
2				0.80	0.701	136.5
3	PCHf	0	100	0	0.610	136.9
4				0.80	0.089	119.5
5	PCHf-PBI/ Cu^{2+}	200	100	0	1.157	136.4
6				0.80	0.582	136.1

^{a)} Reaction conditions : solvent 50 mL of n -hexane + 1-hexene, Activator and Scavenger TIBA 1.0 mmol, Reaction temp. 50 °C, Cat. loading 4.0 mg, Reaction time 1 h, Ethylene pressure 0.7 MPa

単独触媒と hybrid 触媒のエチレン単重合・エチレン/1-ヘキセン共重合結果を Table 1 に、生成 PE の DSC 測定結果を Fig. 2 に示す。Fig.2 に着目すると、PCHf (Entry 3, 4) では 1-ヘキセンとの共重合により融点 (T_m) の

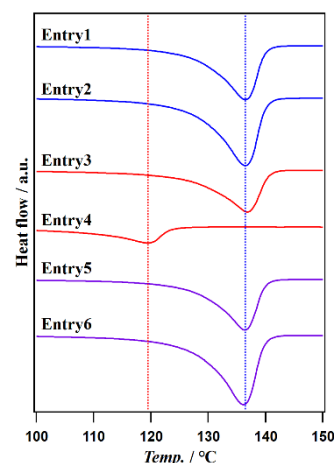


Fig. 2 DSC カーブ

低下 (136.9→119.5 °C) がみられたが、 $\text{PBI}/\text{Cu}^{2+}$ (Entry 1, 2) ではみられなかった (136.4→136.5 °C)。ここで、hybrid 触媒 (Entry 5, 6) において 1-ヘキセンとの共重合による T_m の低下がみられなかった (136.4→136.1 °C) ことから、生成 PEB はほとんどが $\text{PBI}/\text{Cu}^{2+}$ 由来の PE であることが予想される。これは、 $\text{PBI}/\text{Cu}^{2+}$ と PCHf の単独触媒 (Entry 1~4) の活性に大きな差があったためであると考えられる。本発表では PBI 配位子接触量を制御して PEB の組成制御を試みた。

1) 成田勇輝, 田中祐輔, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹, 第 51 回石油・石油化学討論会(1F13)

ポリマー・オリゴマー

[2E06-2E07] ポリマー・オリゴマー

座長:野村 琴広(東京都立大学)

2022年10月28日(金) 10:30 ~ 11:30 E会場 (12E会議室)

[2E06] Relationship between molecular structure of internal donors and catalytic performance: Impact of alkyl groups of phthalates

○Khoshsefat Mostafa^{1,2}、Chammingkwan Patchanee^{1,2}、Terano Minoru^{1,2}、Taniike Toshiaki^{1,2}
(1. Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology、2. DPI)

10:30 ~ 10:45

[2E07] 【招待】リビング配位重合触媒の開発とシクロオレフィン共重合体への応用

○塩野 毅¹ (1. 広島大学)

10:45 ~ 11:30

Relationship between molecular structure of internal donors and catalytic performance: Impact of alkyl groups of phthalates

(Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)* • Dutch Polymer Institute (DPI), P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, the Netherlands.**) ○ Mostafa Khoshsefat*,** Patchanee Chammingkwan*,** Minoru Terano*,** Toshiaki Taniike*,**

1. Introduction

Internal donors (IDs) are one of the essential components in the Ziegler-Natta catalysts (ZNCs) for propylene polymerization. The main roles of IDs are to aid the formation of (specific) catalyst nanostructures during catalyst preparation, and to render the stereo-controlling ability to active sites during polymerization. Recently, we have tried to reveal the relationship between the molecular structure of IDs and catalytic performance by using a parallel catalyst preparation setup. Here, a part of such the efforts is delivered with a particular focus on the impact of the alkyl groups of phthalates.

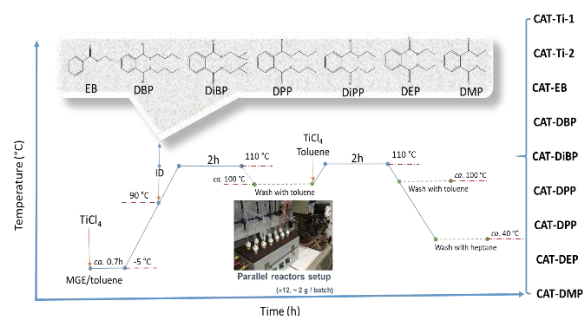
2. Experimental

A series of ZNCs having different phthalates was prepared, where the alkyl group (R) of ester moieties included *n*Bu, *i*Bu, *n*Pr, *i*Pr, *Et* and *Me* (Scheme 1). Reference samples such as ethyl benzoate-based and ID-free catalysts (Ti-1; one time titanation and Ti-2; two times titanation) were also prepared based on the same protocol. All the catalysts were prepared using a parallel catalyst preparation setup (Scheme 1; 12 parallel reactors under identical condition), followed by basic characterization for the chemical composition and particle morphology as well as by evaluation in propylene polymerization.

3. Results and Discussion

The protocols for the synthesis of CAT-IDs along with the ID structures and reactors setup are depicted in Scheme 1. The starting material, magnesium ethoxide (MGE), was synthesized according to our previously reported method [1, 2]. A part of the results is shown in Table 1. In terms of the chemical composition, ID-free samples, CAT- DiPP and CAT-DMP along with CAT-EB possessed high Ti contents and high Ti/Mg and/or Ti/ID molar ratios. These catalysts, moreover, exhibited lower activity (PP-kg Ti mol⁻¹ h⁻¹) and made PP with lower stereoregularity (lower

mesopentad (*mmmm*) and higher heptane-soluble (HS) fraction).



Scheme 1. Illustration of protocols, ID structures, and catalyst preparation setup used for the synthesis of catalysts

These results suggest that not only Ti centers accompanied by high -OEt groups, i.e., TiCl_x(OEt)_{4-x} species but also Ti sites in the catalysts that the IDs were less incorporated (DiPP) or less hindered (EB and DMP) can cause lower activity and stereospecificity. The observed lower ID content for CAT-DiPP could be explained by side reactions such as transesterification. Although no clear trends could be observed regarding the catalytic properties, branching of R group in the case of CAT-DiBP showed better performance than CAT-DBP.

More details on relationship between molecular structures of IDs and catalytic features will be presented.

Acknowledgments

This research forms part of the research programme of DPI (Dutch Polymer Institute, P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, the Netherlands.), project #848.

[1] Piovano, A., Wada, T., Amodio, A., Takasao, G., Ikeda, T., Zhu, D., Terano, M., Chammingkwan, P., Groppo, E. and Taniike, T., *ACS Catal.*, 11, 22 (2021).

[2] Thakur, A., Chammingkwan, P., Wada, T., Onishi, R., Kamimura, W., Seenivasan, K., Terano, M. and Taniike, T., *Appl. Catal A: Gen.*, 611 (2021).

Table 1. Results of CAT-IDs characterization and propylene polymerization.

Entry	Chemical compositions						Catalytic performance		
	Ti ^a mmol/g	OEt ^b mmol/g	ID ^{b,c} mmol/g	ID ^{b,d} mmol/g	Ti/ID ^c	Ti/Mg ^c	Activity ^e kg-PP mol-Ti ⁻¹ h ⁻¹	HS wt%	<i>mmmm</i> ^f mol%
CAT-Ti-1	2.0	1.50	-	-	-	0.31	800	15.4	91.1
CAT-Ti-2	2.2	0.20	-	-	-	0.36	950	22.5	92.9
CAT-EB	0.96	0.36	n.a.	0.75	1.29	0.13	1000	5.5	93.3
CAT-DBP	0.46	0.20	0.29	0.53	0.87	0.06	3000	0.8	97.1
CAT-DiBP	0.42	0.11	0.26	0.46	0.91	0.05	3600	0.4	97.5
CAT-DPP	0.36	0.11	0.30	0.51	0.69	0.04	3800	0.5	97.8
CAT-DiPP	1.15	0.27	0.64	0.64	3.60	0.15	750	2	95.7
CAT-DEP	0.38	0.16	n.a.	0.61	0.62	0.05	3000	0.8	97.9
CAT-DMP	0.56	0.09	0.12	0.81	0.70	0.07	650	2.6	96.9

^a Obtained by UV-Vis spectroscopy, ^b Obtained by solution-state ¹H NMR, ^c ID_E: ethyl ester form of ID derived through transesterification, ^d ID_T: total amount of ID, ^e Polymerization condition: TEA= 3.0 mmol, Hep= 300 mL, CMDMS= 0.2 mmol, T= 70 °C, t= 30 min, P=5 atm, H₂=0.02 mol, and ^f acquired by ¹³C NMR spectroscopy.

リビング配位重合触媒の開発とシクロオレフィン共重合体への応用

(広島大院先進理工) ^{し お の た け し} ○塩野 毅

1. 緒言

メタロセン触媒の発見を契機に発展した均一系金属錯体重合触媒（シングルサイト触媒）は、オレフィン系ランダム共重合体の高性能化と立体規則性の自在な制御を可能にするとともに、リビング重合をも可能にした。高分子合成におけるリビング重合の有用性は、一次構造の精密な制御にある。また、触媒化学の立場から見ると、リビング重合では、活性点数を生成ポリマーの鎖数から、また、ターンオーバー数を重合時間と生成ポリマーの数平均重合度から求めることができる。このような二つの観点から、炭化水素系モノマーの立体特異的リビング重合に取り組んできた。

その中で、**Figure 1** に示すチタン錯体が適切な助触媒/（スカベンジャー）共存下、プロピレンのリビング重合を進行させることを見だし、配位子¹⁾や重合条件^{2,3,4)}により生成ポリマーの立体規則性を高シンジオタクチック (*syn*-) からアタクチック (*ata*-) まで自在に制御できることを明らかにした。さらに、同触媒系

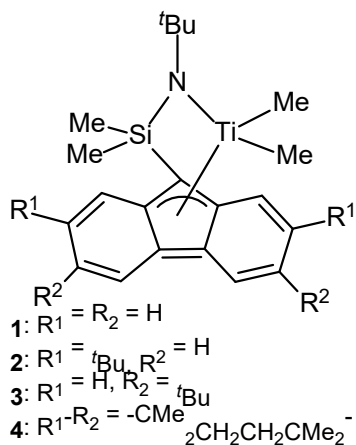


Figure 1 Ti complexes used in this study

がノルボルネンと 1-アルケンのリビング共重合に高活性を示すことを明らかにした^{5,6)}。

エチレン/ノルボルネン (NB) を共重合体は、高ガラス転移点を有する低複屈折・低吸湿性の非晶性材料として上市されている。しかし、NB とプロピレンなどの 1-アルケンとの共重合を高活性で進行させる触媒系は限られており^{7,8)}、リビング共重合に有効な触媒は現在のところ筆者らの系のみである。本講演では、このリビング配位重合触媒の開発経緯を述べるとともに、本触媒系を用いたさまざまなシクロオレフィン共重合体の合成例について紹介する。

2. チタン錯体触媒における助触媒の役割

錯体 **1-4** は助触媒により Me が引き抜かれ、配位不飽和な Ti⁺-Me 種となりオレフィンの重合活性を発現する。したがって、重合活性種の反応性

は、錯体の構造に加え、助触媒由来の対アニオンにも依存する。水と Me₃Al の縮合生成物であるメチルアルミノキサン (MAO) や Me₃Al と ^tBu₃Al の混合物を用いて調製した修飾 MAO (MMAO) は典型的な助触媒である。MMAO は MAO より溶解性に優れており、ヘプタンなどの飽和炭化水素溶媒で用いることもできる。MAO や MMAO に含まれる未反応のトリアルキルアルミニウムが連鎖移動剤として作用するため、リビング重合を行う場合にはこれらの溶液からトリアルキルアルミニウムを取り除く必要がある。MAO の場合は減圧乾燥後ヘキサン洗浄することで容易に Me₃Al を取り除くことができるが、^tBu₃Al を含む MMAO の場合には減圧乾燥・ヘプタン再溶解・を繰り返す必要がある。これらは以下、それぞれ dMAO, dMMAO と表記する。煩雑な dMMAO の調製作業を避けるため、MMAO 中の ^tBu₃Al に対し過剰量の 2,6-di-^tBu-4-Me-phenol (BHT) を加え ^tBu₃Al を対応するフェノキシドに変換した助触媒 (MMAO/BHT) もリビング重合に有効で、活性は dMMAO に比べ向上する。また、求核性の低い対アニオンを与える [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] を助触媒に用いると高活性となるが、スカベンジャーとして用いる ^tBu₃Al や Octyl₃Al による連鎖移動が避けられない。しかし、^tBu₃Al や Oct₃Al (Oct = Octyl) と 2 当量の BHT を反応させスカベンジャー（以後 R₃Al/BHT と記載）として用いると連鎖移動反応は大幅に抑制され、擬リビング重合が進行する。

3. ノルボルネンのビニル付加型リビング重合と共重合

1-dMAO はトルエン中で NB のビニル付加型リビング重合を進行させる（重合温度 (*T_p*) = 20 °C, 重合時間 (*t_p*) = 5 min, *M_n* = 296 000, *M_w/M_n* = 1.26) ⁹⁾。MMAO を用いると分子量分布のさらに狭いポリマーが得られる (*T_p* = 20 °C, *t_p* = 3 min, *M_n* = 79 000, *M_w/M_n* = 1.07) が、これは MMAO の高い溶解性と嵩高い NB 成長末端が ^tBu₃Al による連鎖移動を受けにくいことに起因している¹⁰⁾。**1-[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]** はスカベンジャーとして R₃Al (R = ^tBu, Oct) 共存下、高活性で NB と 1-アルケンとの共重合を進行させ、任意のコモノマー組成の共重合体を得られる¹¹⁾。これらの共重合においても dMAO や dMMAO を助触媒に用いるとリビング重合が進行する^{12,13)}。

Table 1 に dMMAO を助触媒に用いた **1-4** によ

Table 1 Effects of Ti complex on NB/1-octene copolymerization activated by dMMAO^a

entry	Ti	O (M)	time (min)	A ^b	M_n^c ($\times 10^4$)	$\bar{D}^c$	NB ^d (mol%)	NB conv. ^e (%)	O conv. ^e (%)	T_g^f (°C)
1	1	1.05	5.0	340	5.3	1.19	80	22	4	213
2	1	2.10	1.5	320	4.3	1.23	63	16	3	128
3	2	1.05	1.5	800	4.9	1.15	82	17	2	233
4	2	2.10	1.5	720	3.6	1.18	67	11	2	138
5	3^g	1.05	1.5	620	3.2	1.40	74	11	3	169
6	3^g	2.10	1.5	680	3.1	1.34	59	9	2	113
7	4	1.05	1.5	1660	9.9	1.37	75	30	7	184
8	4	2.10	1.5	2300	10.9	1.28	56	39	8	98
9	1^h	0.18	10.0	-	10.4	1.24	50	100	100	-

^a Polymerization conditions: Ti = 20 μ mol, activator = dMMAO, Al/Ti = 200, [NB] = 1.5 M, solvent = toluene, total volume = 30 mL, temp. = 20 °C. ^b Activity in kg-polymer $\cdot$ mol-Ti⁻¹ $\cdot$ h⁻¹. ^c Number average molecular weight and molecular weight distribution determined by GPC using monodisperse polystyrene standards. ^d Norbornene content in copolymer. ^e Conversions of norbornene and 1-octene calculated from yield and comonomer content. ^f Glass transition temperature determined by DSC. ^g Different lot of dMMAO was used. ^h [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/Oct₃A/BHT was used in place of dMMAO; Ti/B/Al/BHT = 1/1/10/20, [NB] = 0.36 M.

る NB/1-オクテン (O) 共重合の代表的な結果を示す¹⁴⁾。プロピレン重合¹⁾と同様にフルオレン環上への 'Bu 基の導入に伴い重合活性は大きく向上する。一方、生成する共重合体の PDI は錯体の種類や NB/O 仕込み組成によらず 1.2~1.4 であり、ポスト重合によりリビング重合であることを確認している。ガラス転移温度は錯体の種類に依存するが、NB/O の仕込み組成により制御できることを示している。

Fineman-Ross 法により求めた各錯体のモノマー反応性比を **Table 2** に示す。モノマー反応性比は、いずれの錯体においても、NB が 1-オクテンに優先して重合することを示している。

Table 2 Monomer reactivity ratios of NB/1-octene copolymerization by **1-4** using dMMAO as cocatalyst

Ti	r_{NB}	r_O
1	8.2	0.42
2	8.2	0.31
3	4.2	0.23
4	6.3	0.50
1^a	6.0	0.46

^a [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]-Oct₃Al/BHT was used in place of dMMAO.

4. ノルボルネン/1-アルケングラジエント共重合体の合成と物性

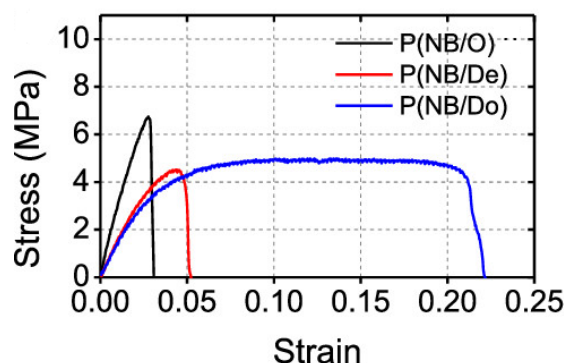
1-[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] にスカベンジャーとして R₃Al/BHT(R = 'Bu, Oct)を用い NB/O 共重合を行うと、10 分以内に重合が完結し、単分散の共重合体を得られる (**Table 1**, run9)。本系の r_{NB} , r_O は 6.0, 0.46 であり、重合の経時変化を追うことによりグラジエント共重合体の生成を確認した¹⁴⁾。本系を用いることで NB/1-アルケングラジエント共

Table 3 NB/1-alkene gradient copolymer^a

entry ^b	M_n^c ($\times 10^4$)	$\bar{D}^c$	T_g^d (°C)
P(NB/O)	10.4	1.24	-16.5
P(NB/De)	11.2	1.30	-16.6
P(NB/Do)	12.4	1.28	-47.7

^a Polymerization conditions: Ti = **1** (20 μ mol), cocatalyst = [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], scavenger = Oct₃A/BHT, Ti/B/Al/BHT = 1/1/10/20, NB = 1-alkene = 10.8 mmol, solvent = toluene, total volume = 30 mL, temp. = 0 °C, time = 10 min. ^b O, 1-octene; De, 1-decene; Do, 1-dodecene. ^c Number average molecular weight and molecular weight distribution determined by GPC using monodisperse polystyrene standards. ^d Glass transition temperature determined by DSC.

重合体が短時間で合成できることから、1-オクテン (O)、1-デセン (De)、および 1-ドデセン (Do) をモノマーに用いて NB と 1-アルケンを当量仕込み、一連のグラジエント共重合体を合成した (**Table 3**)。これらの共重合体には、DSC 測定に

**Figure 2** Stress-strain curves of gradient copolymers.¹⁴⁾

より 1-アルケン連鎖に基づくガラス転移温度が $-48^{\circ}\text{C} \sim -17^{\circ}\text{C}$ に観測された。これらのポリマーは熱プレス (210°C) により透明なフィルムに成型でき、原子間力顕微鏡により相分離構造が確認された。これらのフィルムの応力-歪曲線は、1-アルケンの鎖長が長くなるに従いフィルムの柔軟性が増加することを示している (Figure 2)。

5. NB/1-アルケンブロック共重合体の合成と物性

2-MMAO/BHT 系を用いて、逐次添加法により poly(NB-co-1-octene) をハードセグメント A, *ata*-ポリプロピレン (PP) をソフトセグメント B とする A-B-A 型ブロック共重合体を合成した¹⁵⁾。得られた共重合体は、NB/1-オクテン仕込み組成に対応した T_g ($164 \sim 196^{\circ}\text{C}$) と *ata*-PP 由来の T_g ($-9 \sim -3^{\circ}\text{C}$) を有し 60%~400% の伸張性を示した。

一方、プロピレンの高シ *syn*-特異的リビング重合に有効な 3-dMMAO 系を用いると結晶性の *syn*-PP 連鎖 (融点 (T_m), 135°C) と非晶性の PNB 連鎖や poly(propylene-co-NB) 連鎖 (T_g , $93 \sim 311^{\circ}\text{C}$) からなるさまざまなブロック共重合体の合成が可能である¹⁶⁾。

1-[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/Oct₃Al/BHT を用いることで NB/1-アルケングラジエント共重合連鎖からなるブロック共重合体も合成できる¹⁷⁾。同触媒系ではモノマー消費後の連鎖移動反応が避けられず少量のプレポリマーが副生するが、グラジエントブロック共重合体とすることで強度を損なうことなく破断伸度を大きく向上できることがわかる (Figure 3)。

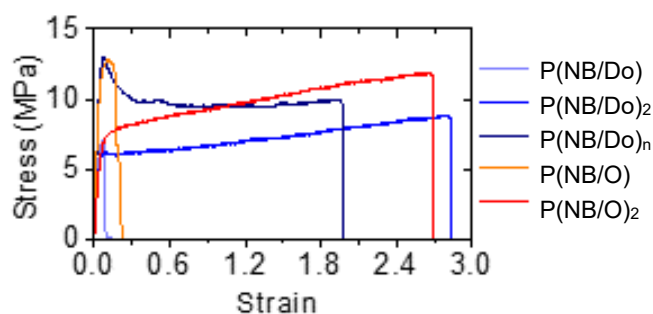


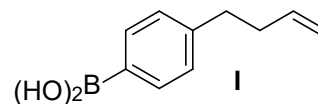
Figure 3 Stress-strain curves of gradient block copolymers of NB and 1-alkene (M_n , 114000 ~ 141000).¹⁷⁾

6. NB/1-オクテン共重合体アームを有する星型ポリマーの合成と物性

1-[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/Oct₃Al/BHT により NB/O 共重合を行った後に、ノルボナジエン (NBD) とエチレン、もしくはドデカジエン (DOD) のみを添加することで、中心から外側に向かって NB が徐々に増加するグラジエントアームを有する星型ポリマーを合成できる。上述したグラジエント

ブロック共重合体の合成と同様、プレポリマーの混入は避けられないが、43~82 wt% で星型ポリマーが得られる。アームポリマーをさらに添加して星型ポリマーの割合を調整したポリマーブレンドの物性評価により、星型ポリマーの添加剤としての有効性を明らかにした¹⁸⁾。

また、ボロン酸基を有するモノマー (I) を設計・合成し、1-B(C₆F₅)₃/Oct₃Al/BHT により少量の I を重合した後に NB/O を重合することで、開始末端にボロン酸官能基連鎖を有する poly(NB-co-O) も合成した¹⁹⁾。これらのコポリマーは、末端に存在するボロン酸基の脱水反応によるボロキシンの形成を利用して、可逆的に星型ポリマーに変換可能である。アーム数は、脱水条件により制御でき、アーム数が増えるほどポリマーフィルムの破断強度は向上する²⁰⁾。本手法で得られる星型ポリマーでは、アームは中心から外側に向かって NB が徐々に減少するグラジエント構造を有している。



7. シクロオレフィン共重合体の官能基化

シクロオレフィン共重合体の合成に有効な前周期金属触媒は極性官能基により失活するため、極性モノマーとの共重合により主鎖に直接極性官能基を導入することは困難である。しかし、本触媒系の 1-アルケンとの優れた共重合反応性を利用して、比較的容易に官能基を導入することができる。(7-octenyl) ^tBu₂Al をコモノマーとして 1-[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] を用いて NB との共重合を行い、得られた共重合体に酸素もしくは二酸化炭素を反応させることで、側鎖に水酸基もしくはカルボキシ基を有する共重合体の合成が可能である^{21, 22)}。また、(7-octenyl) ^tBu₂Al の代わりに 9-(7-octenyl)-borabicyclo[2.2.1]nonane を、[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] の代わりに MMAO/BHT をそれぞれ用いると NB との共重合が擬リビング的に進行する²³⁾。

水酸基の導入に限定するなら ^tBu₃Al で保護した 10-ウンデセン-1-オール (UOAl^tBu₂) が有効である。上述の *syn*-特異的な 3-MMAO/BHT を用いて、E や P の単独重合を行った後に、NB と UOAl^tBu₂ を添加すると、結晶性ポリオレフィンブロック (直鎖状 PE や *syn*-PP) と OH 基官能化ブロック (Poly(NB-co-UOH)) からなるジブロックコポリマーを合成ができる。それぞれのブロック長と OH 基含有量は、重合時間とコモノマー仕込み比により制御可能である²⁴⁾。

また、2-MMAO/BHT を用いると PNB をハードセグメント A, *ata*-PP や poly(E-co-P), poly(E-co-1-hexene) をソフトセグメント B とする A-B-A

型ブロックコポリマーを合成できるが, Poly(NB-co-UOH)をハードセグメント A'とした A-B-A' 型ブロックコポリマーも合成可能である²⁵⁾. これらのブロックコポリマーは, 優れた機械的特性を有する高透明フィルムを与えるが, OH 基を導入することで親水性を付与できると同時に機械的特性も向上する. 例として, *ata*-PP をソフトセグメントとしたブロックコポリマーの応力-ひずみ曲線を **Figure 4** に示す.

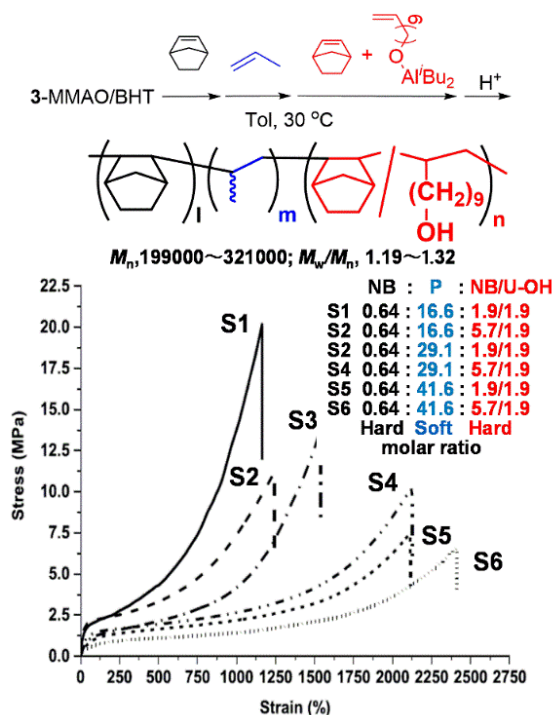


Figure 4 Stress-strain curves of PNB-*b*-*ata*-PP-*b*-(NB-co-U-OH) obtained by **2**-MMAO/BHT²⁵⁾.

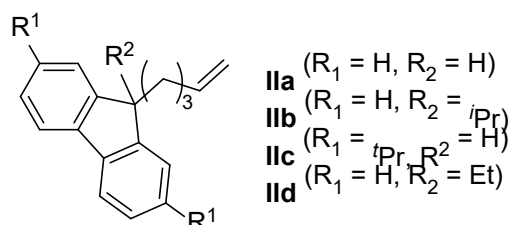
また, **1**-MMAO/BHT 系で得られるリビング poly(NB-co-1-octene) にメタクリル酸メチル (MMA) を添加することにより PMMA とのジブロック共重合体が得られる¹⁶⁾. リビング PNB は MMA の重合を開始できないが, プロピレンを添加した後に MMA を重合することで NB-*b*-PP-*b*-

PMMA が得られる²⁶⁾.

8. シクロオレフィン共重合体の光学特性制御

3-[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]では NB とスチレンの共重合が進行する. スチレン仕込み量を増やすと活性は著しく低下するため, スチレン含率 (< 5%) には制限があるものの高 *T_g* (> 348°C)・高透明・低複屈折の共重合体が得られる²⁷⁾. エチレンとの三元共重合を行うとスチレン含率が増加し延伸しても複屈折を生じないポリマーが得られるが, *T_g* は 100°C 程度まで低下する²⁸⁾.

また, フルオレニル基を有する一連のモノマー (II) を合成し, **1**-B(C₆F₅)₃/Oct₃Al/BHT を用いて NB と II の共重合体 (NB/II=4/1) を合成し物性を評価した²⁹⁾. これらの共重合体は DMA により 100~150 °C と 270~300 °C に緩和過程を示し, グラジエント構造による相分離構造が示唆された. 光弾性係数は 10⁻¹¹ Pa⁻¹ 以下で, 屈折率は 1.55~1.57 (589 nm) と炭化水素系ポリマーとしては高い値を有することが明らかとなった.



9. 結言

チタン錯体 **1-4** の優れた共重合反応性とリビング重合性を利用して NB と 1-アルケンからなる一次構造の制御された共重合体が合成できること, また, 新規コモノマーを設計・合成することで共重合体の高性能化・高機能化が可能であることを紹介した. これらの成果は, 数多くの共同研究者の努力の賜である. この場を借りて謝意を表するとともに, 本研究が新たなポリオレフィン材料の創製に繋がることを期待したい.

References

- Z. Cai, T. Ikeda, M. Akita, T. Shiono, *Macromolecules* **38**, 8135 (2005).
- Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Kinet. Catal.* **47**, 274 (2006).
- Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Topics Catal.* **41**, 6596 (2008).
- Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromol. Res.* **18**, 737 (2010).
- T. Hasan, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **38**, 1071 (2005).
- Z. Cai, R. Harada, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *ibid.* **43**, 4527 (2010).
- W. Zhao and K. Nomura, *ibid.* **49** (1), 59-70 (2016).
- X. He, Y. Deng, X. Jiang, Z. Wang, Y. Yang, Z. Han, D. Chen, *Polym. Chem.* **8**, 239 (2017).
- T. Hasan, K. Nishii, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **35**, 8933 (2002).
- T. Hasan, T. Ikeda, T. Shiono, *ibid.* **37**, 7432 (2004).
- T. Shiono, M. Sugimoto, T. Hasan, Z. Cai, T. Ikeda, *ibid.* **41**, 8292 (2008).
- T. Hasan, T. Shiono, T. Ikeda, *ibid.* **38**, 1071 (2005).
- Z. Cai, R. Harada, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *ibid.* **43**, 4527 (2010).
- H. Yuan, T. Kida, H. Kim, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *ibid.* **53**, 4323 (2020).
- R. Tanaka, T. Suenaga, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.* **52**, 267-271 (2014).
- Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules*, **39**,

-
- 2031 (2006).
- ¹⁷ H. Yuan, T. Kida, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polym. Chem.* **12**, 189 (2021).
- ¹⁸ H. Yuan, T. Kida, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, S.-i. Kihara, T. Shiono, *Polymer* **249**, 124844 (2022).
- ¹⁹ R. Tanaka, N. Tonoko, S.-i. Kihara, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polym. Chem.* **9**, 3774 (2018).
- ²⁰ H. Yuan, T. Kida, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *ibid.* **12**, 189 (2021).
- ²¹ T. Shiono, M. Sugimoto, T. Hasan, Z. Cai, *Macromol. Chem. Phys.* **214**, 2239 (2013).
- ²² J.-W. Lee, S. Jantasee, B. Jongsomsit, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.* **51**, 5085 (2013).
- ²³ R. Tanaka, T. Ikeda, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polymer*, **56**, 218 (2015).
- ²⁴ X. Song, L. Yu, T. Shiono, T. Hasan, Z. Cai, *Macromol. Rapid Commun.* **38**, 1600815 (2017).
- ²⁵ X. Song, L. Cao, R. Tanaka, T. Shiono, Z. Cai, *ACS Macro Lett.* **8**, 299-303 (2019).
- ²⁶ R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polym. Chem.* **4**, 3974 (2013).
- ²⁷ H. T. Ban, H. Hagihara, Y. Tsunogae, T. Shiono, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.* **49**, 67 (2011).
- ²⁸ H. T. Ban, H. Hagihara, K. Nishii, Y. Tsunogae, T. Shiono, *ibid.* **46**, 7395 (2008).
- ²⁹ H. Yuan, T. Kida, Y. Ishitobi, R. Tanaka, M. Yamaguchi, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules* **55**, 125 (2022).

ポリマー・オリゴマー

[2E08-2E10] ポリマー・オリゴマー（3）

座長:押木 俊之(岡山大学)

2022年10月28日(金) 13:00 ～ 14:15 E会場 (12E会議室)

[2E08] 架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体を用いたエチレン/ノルボルネン グラジエント共重合体の合成とその物性

○右佐林 汰一¹、田中 亮¹、中山 祐正¹、塩野 毅¹（1. 広島大学）

13:00 ～ 13:15

[2E09] 均一系チタン錯体触媒による植物油のトランスエステル化触媒の開発とポリエ ステル分解触媒への適用

○大木 友理子¹、青木 智志、荻原 陽平¹、野村 琴広¹（1. 東京都立大学理学研究科化学専攻）

13:15 ～ 13:30

[2E10] 【招待】石油精製との組み合わせを指向するポリオレフィンの触媒分解

○片田 直伸¹、川谷 優也¹、増田 大毅¹、菅沼 学史¹、辻 悦司¹（1. 鳥取大学）

13:30 ～ 14:15

架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体を用いたエチレン/ノルボルネングラジエント共重合体の合成とその物性

(広島大) ^{うさばやし たいち}○右佐林汰一・^{た な かりょう}田中亮・^{なかやま ゆうしょう}中山祐正・^{し お の た け し}塩野毅

1. 緒言

エチレン (E) とノルボルネン (NB) によって構成されているシクロオレフィンコポリマー (COC) は、ノルボルネン連鎖由来の高いガラス転移温度を持つ低吸湿性の光学用樹脂として重要である。当研究室では架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体からなる触媒系が E や 1-アルケンと NB との共重合に優れた性能を有することを見いだした、E/NB 共重合では、助触媒として遊離トリメチルアルミニウムを除いたメチルアルミノキサンを使用した場合、40°C でのモノマー反応性比は $r_E=5.6$, $r_N=0.08$ であり¹⁾、0 °C では重合がリビング的に進行する²⁾。本研究では、COC が有する問題点である脆さを改善する方法として、本触媒系を用いて E と NB のグラジエント共重合体を合成し、ミクロ相分離構造の形成による物性改善の可能性について検討した。

2. 実験

E/NB 共重合は文献の方法を参考に回分式で行った²⁾。20 分、30 分、40 分、50 分間共重合を行い、ポリマー収量を求め、得られたポリマーを GPC, ¹³C NMR にて分析した。ポリマー収量とモノマー組成から、各重合時間に生成した共重合体の組成を求めた。

3. 実験結果および考察

共重合結果を Table 1 に、また、GPC 曲線を Figure 1 に示す。GPC の結果から、重合時間とともに数平均分子量 M_n は増加することが確認された。

各重合時間で得られた共重合体の NB 含率と各モノマーの転化率を Table 2 に、各重合時間間隔で共重合体に取り込まれた各モノマーの量を Table 3 に示す。エチレンの転化率は大きく変化しているにもかかわらず、予想に反し NB 含率には大きな変化が見られなかった。重合後期に NB 転化率は飽和傾向を示すことから、本条件下では

NB-NB 連子の成長速度が遅いことを示唆しており、E/NB グラジエント共重合体を合成するためには重合条件や触媒系の再検討の必要がある。

Table 1. Results of E/NB copolymerization^a

Reaction Time (min)	Yield (g)	^b M_n ($\times 10^{-4}$)	^b M_w/M_n
20	0.63	11.3	1.23
30	1.29	17.2	1.30
40	1.45	17.0	1.15
50	1.65	23.4	1.36

^a Polymerization conditions: Ti = 20 μ mol, Al/Ti=1100, NB=10.8 mmol, solvent = toluene, total volume = 50 mL, ethylene = 1 atm, temperature = 0 °C. ^b Norbornene conversion calculated from the ¹³C NMR spectrum of copolymer

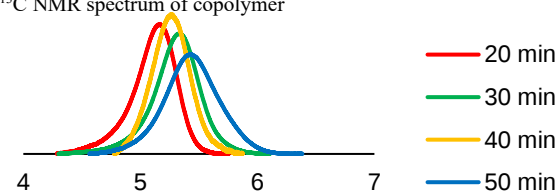


Figure 1. GPC curves of poly(E-co-NB) (*o*-dichlorobenzene, 140 °C)

Table 2. NB content in poly(E-co-NB) and conversions of E and NB

Time (min)	NB (mol%)	E conv. (%)	NB conv. (%)
20	18.6	26.7	26.9
30	15.5	59.7	48.4
40	20.7	57.9	66.6
50	14.7	78.3	59.4

Table 3. Consumed monomers in each interval

Time (min)	E (mmol)	NB (mmol)	NB (mol%)
0~20	12.7	2.9	18.5
20~30	15.7	2.3	12.8
30~40	-0.9	2.0	-
40~50	9.7	-0.8	-

1) T. Hasan, T. Ikeda, and Takeshi Shiono, *Macromolecules* **2004**, 37, 8503

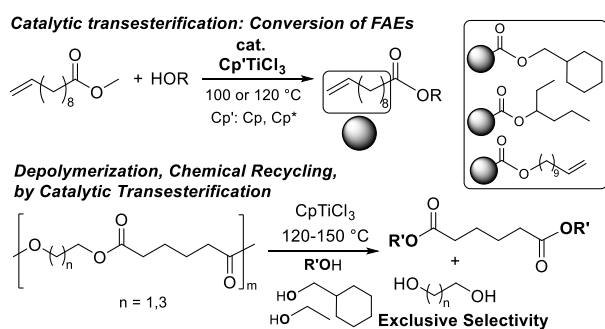
2) T. Hasan, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromol. Symp.* **2004**, 213, 123

均一系チタン錯体触媒による植物油のトランスエステル化触媒の開発とポリエステル分解触媒への適用

(都立大院理) ○おおき ゆり こ あおきともゆき おぎわらようへい のむらことひろ
○大木友理子・青木智志・荻原陽平・野村琴広

1. 緒言

天然に豊富な非可食の植物油からの効率化学変換は、従来の石油化学プロセスの代替となる重要な基礎技術と認識されている。トランスエステル化は基幹技術である。本研究では、不飽和脂肪酸エステル（10-ウンデセン酸メチル）とシクロヘキサンメタノールとのトランスエステル化をモデル反応に、有効な触媒探索に取り組んだ。さらに、見出したチタン錯体触媒のアルコールの基質適用範囲や各種ポリエステルのトランスエステル化による分解触媒への適用を検討した（Scheme 1）。



Scheme 1

2. 実験

実験は窒素雰囲気下グローブボックス内、または真空ガス置換設備を用いて行った。トランスエステル化の生成物は GC にて定量した（内部標準法）。ポリエステルの分解反応は ^{13}C NMR スペクトルで経時変化を追跡し、生成物は GC にて定量した。

3. 結果および考察

各種均一系触媒による 10-ウンデセン酸メチル（MU）とシクロヘキサンメタノールとの反応での触媒探索の結果（100 °C）、 CpTiCl_3 や Cp^*TiCl_3 触媒で 99% 以上の高い選択率で反応が進行し、反応温度を高めると高選択率を保持してさらなる活性向上が見られた（Table 1）。このチタン触媒は MU と各種アルコールとの反応にも有効で、高収率で目的化合物を与えた（Scheme 2）。

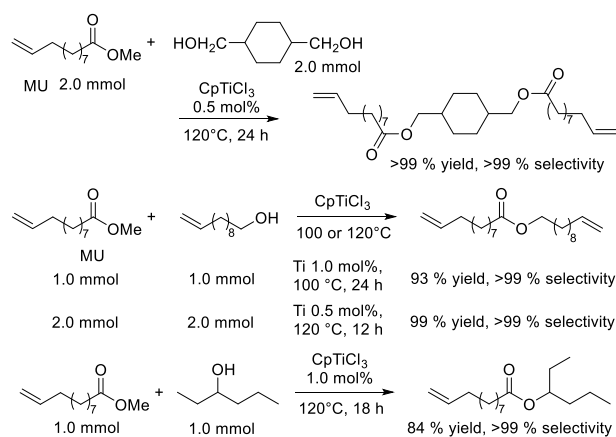
さらに、 CpTiCl_3 は poly(ethylene adipate) (PEA) や poly(butylene adipate) (PBA) とアルコールとの反応（ポリマー分解）にも有効で（120-150 °C）、ほぼ定量的な選択率でアジピン酸ジエステルとエチレ

ングリコールまたは 1,4-ブタンジオールを与えた。この手法により（従来のポリマーのケミカルリサイクルで必要な）酸・塩基フリーの触媒的ポリマー分解（モノマーへのケミカルリサイクル）が可能となった。詳細を報告予定である。

Table 1. Transesterification of methyl-10-undecenoate with cyclohexanemethanol.^a

catalyst	MU / mmol	temp. / °C	time / h	yield ^b / %	select. ^c / %	TON ^d
CpTiCl_3	2.0	100	3	60	>99	120
CpTiCl_3	2.0	120	3	92	>99	184
CpTiCl_3	4.0	100	6	66	>99	264
CpTiCl_3	4.0	100	24	85	>99	340
Cp^*TiCl_3	2.0	100	3	60	>99	120
Cp^*TiCl_3	2.0	120	3	92	>99	184
Cp^*TiCl_3	4.0	100	6	64	>99	256
Cp^*TiCl_3	4.0	100	24	81	>99	324

^aConditions: Ti 0.01 mmol (0.25 or 0.5 mol%), methyl-10-undecenoate (MU) and cyclohexanemethanol (CM) 2.0 or 4.0 mmol (MU:CM = 1.0:1.0 molar ratio), toluene 0.5 mL. ^bBased on MU. ^cSelectivity on the basis of MU. ^dTON (turnover number) = product (mmol)/catalyst (mmol).



References

- 1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 5486–5505 (2021).
- 2) K. Nomura, T. Aoki, S. Kikkawa, S. Yamazoe *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, web released (2022).

石油精製との組み合わせを指向するポリオレフィンの触媒分解

(鳥取大) ^{かた}片田直伸・^{なおのぶ}川谷優也・^{かわたにゆうや}増田大毅・^{ますだひろき}菅沼学史・^{すがぬまさとし}辻悦司^{つじえつし}

1. 背景

CO₂や廃棄物の削減が唱えられるようになってきたが、合成樹脂の消費増は続いているので、炭素循環のためには合成樹脂のリサイクルが不可欠と考えられる^{1,2)}。ポリオレフィンを熱分解あるいは触媒分解し、小さな炭化水素分子を得ることは可能である。他のアルカンの分解³⁾と同じく、酸型ゼオライトを触媒とすると生成物の分子量分布を比較的狭く、単環芳香族に富む組成とすることができる⁴⁾。

常温で液体である物質を溶媒としてポリオレフィンを流動させて扱えば、金属や無機物など廃棄物中の夾雑物と分離できる、廃棄物中の高分子の組成の変化をある程度緩衝できるはずである、固体に対するより反応熱を伝えやすくできる、のような処理上の利点をもたらす。ただしポリオレフィンは反応性の低いアルカンだから、ポリオレフィンが分解されるような環境では通常は溶媒も分解され、消費される。そこでLCO (light cycle oil)のような利用価値の低い炭化水素混合物を溶媒として高付加価値化を同時に行う⁵⁾か、ポリオレフィンのみを分解して溶媒を分解しないような選択的分解の仕掛けが必要となる。

石油精製の側から見ると、需要が燃料から化学製品にシフトし、先進国では重油、つぎには灯軽油の需要減少のため、LCOやVGO (vacuum gas oil)、さらには灯軽油そのものからナフサ相当の炭化水素への転換が求められるのに加え、多環芳香族などの多い原油の割合が増し、これらの高度な転換技術が求められている⁶⁾。純粋なポリオレフィンはLCOに比べればH/C(水素/炭素)比が高く、VGOに比べれば硫黄を含まず、分子量は大きいものの良質の原料と考えることができる。

以上から、ポリオレフィンと灯軽油相当の炭化水素を共に分解することには、プラスチックの化学リサイクル、石油精製の生産性向上の両面から利点があると考えられる。分子量の大きいポリオレフィンの分解工程には新規な反応装置が必要だが、ある程度分解した後は既往のFCC (接触分解)が使えるので、ポリオレフィン分解工程では一段でナフサ相当の炭化水素を得るのではなく、LPG (liquid petroleum gas, C3~4)以下への過分解を抑制し、C40程度以下の液体に転換することがターゲットとなる。

このような石油精製との組み合わせを特徴とす

る廃プラスチック化学リサイクルを課題として、石油業界も参画した産学連携によるNEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構)革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発プロジェクトが始まった。

石油精製との組み合わせを指向する技術開発では溶媒の影響を知ることが重要であるのに加え、現実のポリオレフィン廃棄物には、PET (ポリエチレンテレフタレート)、PVC (ポリ塩化ビニル)などが混入すると予想され、その影響を把握することも重要と考えられる。そこで我々は酸型ゼオライトを触媒とするポリオレフィンの分解において、溶媒あるいは混入物としての共存物質の影響を調査し、興味深い結果を得ているので報告する。

2. 実験

以後の実験は、特に断らない限り原料ポリマーとして M_w (重量平均分子量) = 370,000のPP (ポリプロピレン) 0.25 gを用い、溶媒1 g、触媒0.05 gと一緒に内径(直径) 1 cm、体積3.6 cm³のストップバルブを有するステンレス製反応管に入れ、空間をN₂でパージし、密封下でバイブレータを間接的に当てて振動を与えて673 Kまで40~60 min程度かけて昇温し、673 Kで1 h保って行われた。非常に小さな反応器で、攪拌や温度分布などには振れ幅がある。

生成物は気体、液体、固体に分けた。反応管を冷却後、ストップバルブを注射筒に接続、注射筒を常圧に保ちながらバルブをゆっくり開け、膨張した気体の体積を注射筒の目盛から読み取った。気体の一部をガスタイトシリンジで抜き出し、FID (炎イオン化検出器) - GC (ガスクロマトグラフ)で定量した。どの実験でも、検出された炭化水素の物質量の合計は体積から見積もられる気体の物質量と概ね一致した。つぎに反応管に残った液体を流し出し、残った固体をペンタンで溶媒置換して乾燥後に秤量、触媒の質量を引いて未反応のポリマーの質量とした。液体は2D (2次元) -FID-GC (GC×GCとも呼ばれる)を用いて内部標準法で分析した。本法では<C28程度までの炭化水素を分析できる。反応進行度が高いときには検出された炭化水素の物質量から見積もられる質量の合計が実測された質量と概ね一致することを確認した上で、液体であるがGCに検出されない成分の量を見積もり、>C28炭化水素とした。

このような手法であるので、ポリマー転化率は投入した固体のうち反応によって失われた(液体が気

体に変化した)質量の割合を示し、常温で固体にとどまる範囲で低分子化が起きていても算入されていない。言い換えると、FCC工程に持ち込める液状生成物かそれより低分子にまで分解したものを「転化した」と見なしている。溶媒の転化率はGC分析から求め、選択率は転化したポリマーと溶媒の両方に含まれるC原子の合計を分母、問題とする生成物に含まれるC原子を分子とする割合で表した。

3. 溶媒や共存物質の影響

灯軽油留分に相当するC8～26のさまざまな炭化水素を溶媒として共存させ、H-Beta (β)ゼオライトを触媒としてPPの分解を行った(図 1)。◇で示すPP転化率はどの場合にも60%以上で、この条件ではPPは容易に分解することがわかる。

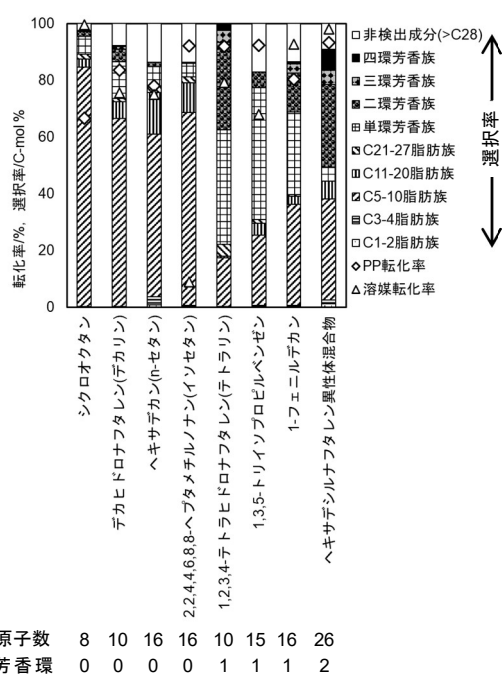


図 1: 各種溶媒1 g中, $M_w=370,000$ のPP 0.25 gのSi/Alモル比 = 14のH-Betaゼオライト(東ソーHSZ-931HOA) 0.05 g触媒上での673 Kで1 h反応後の転化率, 選択率。

△は溶媒として用いた炭化水素自身の転化率を示す。原料としてPPの4倍の重量の溶媒を用いているので、溶媒転化率が高いときには、選択率として表示されている生成物の多くは溶媒から生成したものである。多くの場合、溶媒もまた転化し、選択率からわかるように、アルカン溶媒の場合にはアルキル鎖の切断・脱水素六員環化が起き主にC5～20の脂肪族と単環芳香族、アルキル芳香族溶媒ではこれらに加え脱アルキル化などが起き対応する単環・二環の芳香族、テトラリンでは部分脱水素で二環芳香族と、溶媒由来の生成物が多く得られた。アルカン

の間では小さな(1分子中のC原子数が少ない)シクロオクタンの転化率が高く、嵩高いイソセタンの転化率が低く、芳香族の中では嵩高い1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの転化率が低く、これらはマイクロ細孔による立体障害の影響と考えられる。これについては次項で詳しく述べる。

イソセタンを溶媒としたときにはイソセタンの転化率は9%に過ぎず、PPの大半(92%)が転化した。したがって選択率は主にPPからの生成物を示すと考えられるが、溶媒転化率が75%に達するn-セタンを溶媒としたときと選択率はさほど変わらないことから、PPは小さなアルカンと同様な生成物を与えると考えられる。またC5～20脂肪族が大半で、PPからこのような物質が生成したことが明らかである。

アルカンを溶媒としたとき、溶媒転化率が低いとPP転化率が高い傾向が見られた。Bronsted酸点1個あたりのC3～8の小分子アルカン分解に対する触媒活性はBronsted酸強度に強く依存することがわかって^{7,8)}いる。溶媒もPPもアルカンであるので同種の活性点(強Bronsted酸点上)でカルボカチオン⁹⁾を経て競争的に反応したと推測される。

他方、アルキル芳香族を溶媒としたときには軒並みPP転化率が高かった。芳香族の脱アルキル化はアレニウムイオン経路で進行するため反応性が高い(弱いBronsted酸点でも起きる)¹⁰⁾ことから、主に活性を担う酸点が異なるか、一部が非触媒的に進行するなど、アルカン分解とは競争しないものと考えられる。これに加え、芳香族はやや極性であるので、PP分子と溶媒の相溶性が高いか、極性を持つ触媒外表面への接近可能性が高まりPP分解が促進されるなどの効果が推測される。

ここまでは原料が純粋なPPである場合の結果を示してきたが、実工程で混入すると予想されているPET, PVC, ナイロン66, TPU(熱可塑性ポリウレタン)を添加したり、ポリエチレン、ポリスチレンが原料であるとき、さらにはこれらが全て混合したときなどの試験を行い、どの場合にも、灯軽油相当の炭化水素を溶媒、H-Betaゼオライトを触媒として反応が進み、ポリオレフィンが一段で主にC5～20脂肪族と単環芳香族に転換されることがわかった。

4. ゼオライトのマイクロ細孔による反応物形状選択性の発現

細孔サイズの異なるH-MFI(ZSM-5, ただしここでは通常のZSM-5をシリカ塩基処理¹¹⁾したもの), H-Betaゼオライトおよびアモルファスシリカアルミナを触媒とし、分子直径の異なるn-セタン、シクロオ

クタン、イソセタンを溶媒としてPP分解を行った。**MFI**骨格は10-ring (T-Oが10回繰り返されて構成される環; TはSi or Al原子, Oは酸素原子), **Beta**骨格はやや大きい12-ringからなるマイクロ細孔を有し, アモルファスにはマイクロ細孔はなく, 粒子間隙などに由来するメソ細孔を有する. これらの触媒と各種溶媒の組み合わせの影響を調べたところ, 以下の通り反応物の分子サイズと触媒の細孔の大小関係の影響が明らかとなった.

図 2に示すように, n-セタン自身は最も小さな細孔を有する**MFI**でもよく分解した. シクロオクタンは**MFI**では分解せず, **Beta**, アモルファスでは分解した. イソセタンは**Beta**では分解しなかった. PPはいずれの場合にも分解した. 反応物の分子サイズを示す速度論的直径, 触媒の細孔直径の情報を加えて整理すると表 1のようになる. ここでPPの速度論的直径は1つのC原子に最大で1つのメチル側鎖を有する細長い分子として見積もったものである. シクロオクタンは分子直径0.8 nmの最安定配座から直径0.6 nmのシクロヘキサンより少し大きい程度まで「畳む」ことが可能である. これを認めると, PPも含み一貫して, 細孔直径より大きい直径を持つ分子は分解しなかったこととなり, 反応物形状選択性が発現したことが明確である.

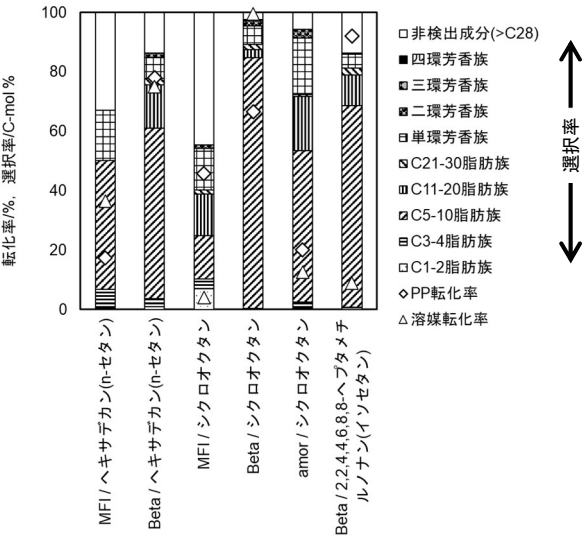


図 2: MFI (Si/Alモル比 = 15のH-MFIゼオライトをシリカ塩基処理¹¹⁾したもの), Beta (Si/Alモル比 = 14のH-Betaゼオライト, 東ソーHSZ-931HOA), amor (Si/Al=6のアモルファスシリカアルミナ, 日揮触媒化成N631-L)触媒0.05 gとn-セタン, シクロオクタン, イソセタン溶媒1 gの組み合わせにおけるM_w = 370,000のPP 0.25 gの673 Kで1 h反応後の転化率, 選択率.

表 1: 反応物分子と触媒の細孔の大きさ, 分解の有無. ○: よく分解した (本条件で転化率10%以上), △: あまり分解しなかった (転化率9%), ×: ほとんど分解しなかった (転化率4%), -: 未測定.

反応物	n-セタン	PP	シクロオクタン	イソセタン
速度論的直径/ nm ¹²⁾	0.40* ²	0.52* ³	0.8* ⁴ 0.6* ⁵	0.62* ⁵
触媒 ミクロ細孔 直径				
MFI	0.53~0.56	○	○	×
Beta	0.66	○	○	△
amor	3.6* ¹	-	○	-

*1: メソ細孔直径の最頻値
*2: >C5直鎖アルカンに共通の値¹³⁾を採用
*3: C原子1つにつき最大1メチル側鎖を有する分枝アルカン共通の値¹³⁾を採用
*4: 文献¹⁴⁾からで, おそらく最安定とされるboat-chair配座の値
*5: シクロヘキサンの値^{13,14)}
*6: C原子1つにつき最大1メチル側鎖を有する分枝アルカン共通の値¹³⁾を採用

ポリオレフィン分解において遷移状態形状選択性または生成物形状選択性¹⁵⁾や, 中間体からの逐次反応における反応物形状選択性¹⁶⁾の生成物分布への影響は知られているが, これらはいずれも原料の高分子そのものの形状とは関係なく起き得るものである. 本項で示したような高分子そのものの分子形状が関与する反応物形状選択性は, 我々の知る限り, 初めて見出された.

前項を振り返ると, ミクロ細孔より明らかに嵩高い1,3,5-トリイソプロピルベンゼンは, 転化率は他の芳香族化合物と比べて相対的に低いものの, 表 1の基準に照らすとよく分解していた. ヘキサデシルナフタレン異性体混合物もよく分解しており, 芳香族の場合にはマイクロ細孔に入れなくても分解したと考えられる. 前述のように芳香族の脱アルキル化はアレニウムイオン経由で起き, カルボカチオン経由のアルカン分解よりは反応性が高いことから, 一部は非触媒的に反応したと推測される.

実用的観点からは, MFIを触媒としシクロオクタンを溶媒としたとき, シクロオクタンの転化率が4%未満に抑えられたことは, ポリオレフィンのみを分解させる途を拓く重要な発見である. そこで触媒量や反応温度を上げると, 図 3に示すようにシクロオクタン転化率を低く抑えたままポリオレフィン転化率が上がり, 反応温度723 K, 触媒量0.05 gではシクロオクタン転化率5%未満でPP転化率が84%に達し, 生成物(そのほとんどはPP由来である)の78%がC3~10脂肪酸および単環芳香族であった.

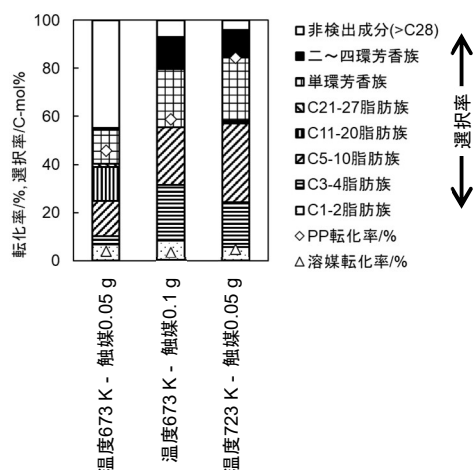


図 3: 反応温度673または723 Kで, 0.05または0.1 gの MFI (Si/Alモル比 = 15のH-MFIゼオライトをシリカ塩基処理¹¹⁾したもの)を触媒とし, シクロオクタン1 g中での $M_w = 370,000$ のPP 0.25 gの1 h反応後の転化率, 選択率。

5. ミクロ細孔内での低いエントロピーを克服する強Brønsted酸点の触媒作用

前項のようにミクロ細孔径に基づく反応物形状選択性が見られたことは, 小さいアルカン分子同様, PP分子ももっぱらミクロ細孔内で反応していることを意味する。他方, 外表面積が大きいとポリオレフィン分解活性が高いこともわかっているの, ミクロ細孔内ではあるが, 入口付近で反応が起きていると考えられる。細長い分子の反応機構として合理的である。

このことは, 高分子が液状ではランダムコイル構造をとりやすいこと, 細長く伸びることは極めて低いエントロピーをもたらすので可能性が低いこと¹⁷⁾と矛盾するように見える。

図 4はC3～8の異なる直鎖アルカンおよびメチル側鎖を持つ分枝アルカンの気相中, さまざまなゼオライト触媒上での分解の標準活性化エンタルピー(ΔH^*)と標準活性化エントロピー(ΔS^*)の関係が, 最大の鎖長がC3であるプロパンと2-メチルプロパンを除いて, 単一の直線で示されることを明らかにしている。 ΔH^* が小さい, つまり触媒活性が高いほど ΔS^* も小さい(負に大きい)³⁾補償効果¹⁸⁾を示している。補償効果はゼオライトを触媒とするBrønsted酸触媒反応に普遍的に見られる¹⁹⁾。

Inoueらによる一連の包接化合物の化学熱力学的研究によって, ホスト-ゲスト包接において標準反応エンタルピー($\Delta_r H^\circ$)が小さいほど標準反応エントロピー($\Delta_r S^\circ$)も小さいことが普遍的に観察され, これは

ホスト-ゲスト間が強く結合するためには特定の微細構造をとる必要があり, その構造を取る確率が低い(言い換えると, 構造的な自由度が少ないのでエントロピーが小さい)ためであることが明らかにされている²⁰⁾。このことから, アルカンも固体触媒上の強い活性点によってエンタルピーの低い遷移状態となるためには, 特定の構造を取る必要があるのでエントロピーを失うと考えられる¹⁹⁾。 ΔH^* の低下によって反応速度が非常に大きくなり, ΔS^* の低下で反応速度の増大にブレーキがかかる(補償する)が, 常に ΔH^* の影響の方が大きく, 図 4では左下に行くほど反応速度が大きい。

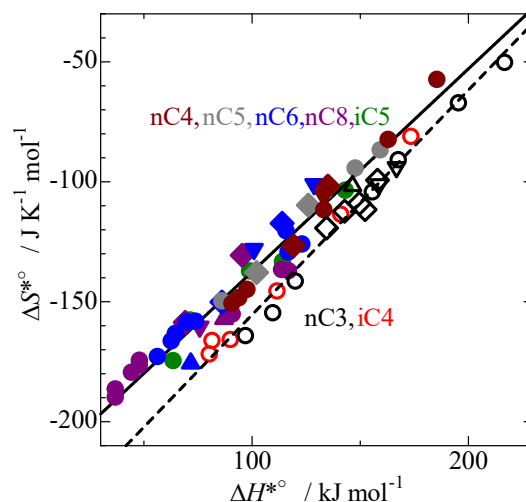


図 4: MFI (◆), MOR (▲), FAU (●), 骨格外カチオンによってBrønsted酸強度を高められた試料を含む), Beta (▼)型ゼオライト上でのプロパン(黒), ブタン(茶), 2-メチルプロパン(赤), ペンタン(灰), 2-メチルブタン(緑), ヘキサン(青), オクタン(紫)分解の標準活性化エンタルピー(ΔH^*)と標準活性化エントロピー(ΔS^*)の関係。

図 4の右上の端から左下の端まで ΔH^* は150 kJ mol⁻¹ほど下がり, 常識的な反応条件では活性点1個あたり数桁ほど速度が上昇することが理解されるであろう。左下では ΔS^* は-200 J K⁻¹ mol⁻¹ = -3×10^{-22} J K⁻¹ 分子⁻¹に達し, $\Delta S^* = k \ln(W^*/W_{\text{gas}})$ から, 気体の標準状態と比べて遷移状態の構造を取る確率 W^*/W_{gas} は 4×10^{-11} 倍と見積もられる。系内に存在するアルカン分子の中で, ミクロ細孔に長く伸び, さらに活性点に強く束縛される分子は極めて少数であるが, 活性点の特異な化学的機能が低いエントロピーを克服し, 高速に反応が進むようになることが固体触媒の作用の本質と理解される。

図 5は, 触媒のBrønsted酸強度が高い(アンモニア脱離エンタルピーが大きい)ほどアルカン分解の

ΔH^* が低いことを示している³⁾。つまり、触媒の特異な化学的機能の由来は強いBrønsted酸性であることが明らかである。ゼオライトの強Brønsted酸性はSi-(OH)-Al部位が両端から圧縮されることによって発現し、その圧縮力は独特な骨格構造に由来する²¹⁾。したがって、ゼオライトは特異な骨格構造によって、束縛したアルカンの持つ低いエントロピーを克服して反応を進ませる化学的な能力を発現していることとなる。

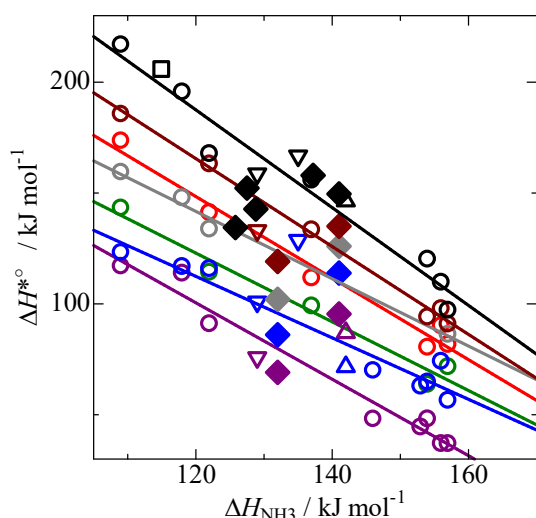


図 5: MFI(◆), MOR(△), FAU(○, 骨格外カチオンによってBrønsted酸強度を高められた試料を含む), Beta(▽)型ゼオライトおよびアモルファスシリカアルミナ(□)上でのアンモニア脱離エンタルピー(ΔH_{NH_3})とプロパン(黒), ブタン(茶), 2-メチルプロパン(赤), ペンタン(灰), 2-メチルブタン(緑), ヘキサン(青), オクタン(紫)分解の標準活性化エンタルピー(ΔH^*)の関係。

図 4中で、同一の触媒では長いアルカンほど左下に位置しており、ポリオレフィンの分解は、活性の高い固体触媒上では、極めて低い ΔH^* と ΔS^* を持つものと見積もられる。以上から、MFIなどのゼオライトのミクロ細孔内には強いBrønsted酸点があるので、ポリオレフィンが低いエントロピーを持つにもかかわらず、長く伸びてミクロ細孔内で反応し、反応物形状選択性を示すと考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、早稲田大学 松方正彦教授および研究室のメンバーの多大なるご支援をいただいた。本研究の一部はNEDO革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発(JPNP20012)として行われた。

Commun., **43**, (2022).

- 2) Vollmer, I., Jenks, M. J. F., Roelands, M. C. P., White, R. J., Harmelen, T., Wild, P., Laan, G. P., Meirer, F., Keurentjes, J. T. F., Weckhuysen, B. M., *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **59**, 15402 (2020).
- 3) Katada, N., Sota, S., Morishita, N., Okumura, K., Niwa, M., *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 1864 (2015).
- 4) Aguado, J., Sotelo, J. L., Serrano, D. P., Calles, J. A., Escola, J. M., *Energ. Fuel*, **11**, 1225 (1997).
- 5) Arandes, J. M., Erena, J., Azkoiti, M. J., Lopez-Valerio, D., Bilbao, J., *Fuel Process Technol.*, **85**, 125 (2004).
- 6) Suganuma, S., Katada, N., *Fuel Process Technol.*, **208**, (2020).
- 7) Katada, N., Kageyama, Y., Takahara, K., Kanai, T., Begum, H. A., Niwa, M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **211**, 119 (2004).
- 8) Katada, N., Suzuki, K., Noda, T., Miyatani, W., Taniguchi, F., Niwa, M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **373**, 208 (2010).
- 9) Collins, S. J., O'Malley, P. J., *Top. Catal.*, **6**, 151 (1998).
- 10) Nakano, F., Goma, T., Suganuma, S., Tsuji, E., Katada, N., *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 239 (2021).
- 11) Wakihara, T., Ihara, A., Inagaki, S., Tatami, J., Sato, K., Komeya, K., Meguro, T., Kubota, Y., Nakahira, A., *Cryst. Growth Des.*, **11**, 5153 (2011).
- 12) Breck, D. W., In *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, Wiley (1974) 593.
- 13) Funke, H. H., Argo, A. M., Falconer, J. L., Noble, R. D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 137 (1997).
- 14) Chua, L. M., Hitchcock, I., Fletcher, R. S., Holt, E. M., Lowe, J., Rigby, S. P., *J. Catal.*, **286**, 260 (2012).
- 15) Hasan, M. M., Batalha, N., Fraga, G., Ahmed, M. H. M., Pinard, L., Konarova, M., Pratt, S., Laycock, B., *Sustain. Energ. Fuels*, **6**, 1587 (2022).
- 16) Elordi, G., Olazar, M., Castano, P., Artetxe, M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 14008 (2012).
- 17) Allegra, G., Meille, S. V., In *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization Iii*, Allegra, G., Ed. (2005) Vol. 191, 87.
- 18) Lente, G., *Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology: The Dynamics of Complex Reaction Networks*, Springer (2015).
- 19) Nakamura, K., Mizuta, R., Suganuma, S., Tsuji, E., Katada, N., *Catal. Commun.*, **102**, 103 (2017).
- 20) Inoue, Y., Liu, Y., Tong, L. H., Shen, B. J., Jin, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10637 (1993).
- 21) Katada, N., Suzuki, K., Noda, T., Sastre, G., Niwa, M., *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19208 (2009).

1) Schirmeister, C. G., Mulhaupt, R., *Macromol. Rapid*

ポリマー・オリゴマー

[2E11-2E14] ポリマー・オリゴマー

座長:塩野 毅(広島大学)

2022年10月28日(金) 14:45 ~ 15:45 E会場 (12E会議室)

[2E11] 機械学習ポテンシャルによる Ziegler-Natta触媒ナノ構造の非経験的構造決定

○筑間 弘樹¹、高棹 玄德¹、Behler Jörg²、谷池 俊明¹（1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. ゲオルク・アウグスト大学ゲッティンゲン）

14:45 ~ 15:00

[2E12] 開環メタセシス重合用錯体触媒となるタングステン前駆体の¹⁸³W NMRによる分析

○押木 俊之¹、永井 大登¹、佐野 航介¹、越野 広雪²、小松 功典³、武藤 仁美³（1. 岡山大学、2. 理化学研究所、3. 日本電子株式会社）

15:00 ~ 15:15

[2E13] X線全散乱によるメチルアルミノオキサンの構造解析

○和田 透¹、チャミンクワン パッチャニー¹、谷池 俊明¹（1. 北陸先端科学技術大学院大学）

15:15 ~ 15:30

[2E14] 溶液 XAFS手法を用いたハーフチタノセン触媒によるシンジオ特異的スチレン重合の機構解析

○岩瀬 龍祐¹、伊澤 樹、吉川 聡一¹、山添 誠司¹、野村 琴広¹（1. 東京都立大学）

15:30 ~ 15:45

機械学習ポテンシャルによるZiegler-Natta触媒 ナノ構造の非経験的構造決定

(北陸先端大*・ゲオルク・アウグスト大**)

○筑間 弘樹*・高棹 玄徳*・BEHLER Jörg**・谷池 俊明*

1. 緒言

ポリオレフィン生産の中核を担うZiegler-Natta (ZN) 触媒の機能設計において、吸着分子によって終端された MgCl_2 ナノプレートの構造解明は不可欠である。しかし、固体触媒のような複雑な分子系では、正確な原子・分子情報を実験的に獲得することは困難である。そこで、第一原理計算と探索アルゴリズムの組み合わせによる構造決定が試みられてきたが、探索すべき配向空間と第一原理計算の計算コストの双方が分子サイズとともに急速に増大するため、現実的なサイズスケールでの構造決定は大きな課題であった。

本研究では、過去に取得したZN触媒 ($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 系) 一次粒子に関する第一原理計算結果のデータベース¹⁾を元に機械学習ポテンシャルを構築し、遺伝的アルゴリズム (GA) を組み合わせることで高速な構造決定を実現した。

2. 手法

Behler, Parinelloらによって提案された高次元ニューラルネットワークポテンシャル (NNP) アプローチ²⁾に基づき機械学習ポテンシャルを構築した。これは、全エネルギーを環境依存の原子エネルギーの和として表現し、各原子の環境をatom-centered symmetry function (ACSF) で記述することにより、複雑系に対して回転、並進、順列不変性を保証するものである。 $19\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$ 、 $50\text{MgCl}_2/3\text{TiCl}_4$ 、 $50\text{MgCl}_2/9\text{TiCl}_4$ 系のそれぞれについて、対象系ごとにNNP構築および構造決定を行った。ACSFベクトルを参照した最遠点サンプリングにより、各系12,000–18,000構造規模の訓練データを用意した。構築されたNNPによる構造最適化とGAによる大域探索を組み合わせることで最安定構造を決定した。

3. 結果・考察

構築したNNPの精度は、クラスターあたりのエネルギーの二乗平均平方根誤差 (RMSE) で47–68 meV (1.0–1.5 kcal/mol)、原子当たりの力のRMSEで63–64 eV/Å (1.2–1.6 kcal/mol Å)と、文献における一般的なNNPと比

較して高精度であった (Table 1)。Fig. 1は、NNPを用いた $50\text{MgCl}_2/9\text{TiCl}_4$ の構造決定におけるGAの進化の過程を示したものである。最終的に得られた最安定構造は $\{110\}$ 面がすべて TiCl_4 で被覆されており、 $\{100\}$ 面上に2核種の TiCl_4 を有していた。構造最適化に要した時間はDFTの平均46,000秒に対しNNPでは平均15秒であった。この大幅な高速化により1,300,000構造を超える準安定構造を探索した。発表では広域探索で得られた準安定構造や TiCl_4 種の分布についても紹介する。

Table 1. Accuracy of NNPs constructed for $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ systems.^a

System	RMSE (train)		RMSE (test)	
	<i>E</i> (meV)	<i>F</i> (meV/Å)	<i>E</i> (meV)	<i>F</i> (meV/Å)
$19\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$	38.5	64.0	47.5	64.0
$50\text{MgCl}_2/3\text{TiCl}_4$	57.5	63.1	67.4	63.1
$50\text{MgCl}_2/9\text{TiCl}_4$	47.5	51.9	50.6	52.3

^a *E* corresponds to the RMSE in the energy per cluster, and *F* to the RMSE in the force on atoms.

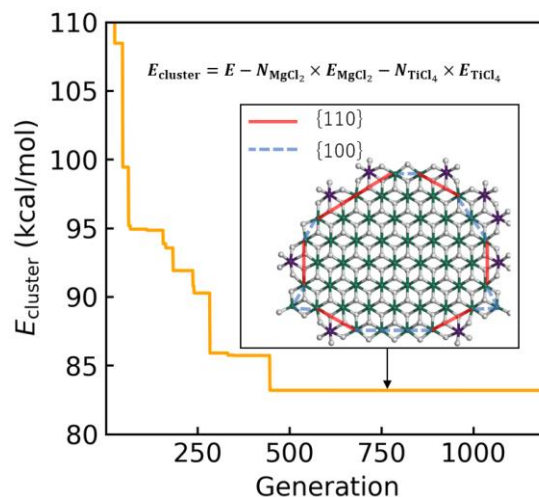


Fig. 1. Evolutionary progress plot for the structure determination of $50\text{MgCl}_2/9\text{TiCl}_4$. The energy of the most stable structure in a generation is plotted against the generation.

謝辞

本研究は、JST次世代研究者挑戦的研究プログラムJPMJSP2102の支援を受けて行われたものである。

1) G. Takasao, et al., *J. Catal.*, **394**, 299–306 (2021).

2) J. Behler, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 146401 (2007).

開環メタセシス重合用錯体触媒となる タングステン前駆体の ^{183}W NMR による分析

(岡山大院自然*・理化学研究所**・日本電子***) ○押木 俊之*・永井 大登*・
佐野 航介*・越野 広雪**・小松 功典***・武藤 仁美***

1. 緒言

私たちはバルク重合に適する均一系オレフィンメタセシス用タングステン触媒系の研究を進めてきた。この系は、触媒前駆体としてタングステン錯体、助触媒として有機アルミニウムを用いる、いわゆるチーグラ系メタセシス重合触媒である。タングステン錯体は、6 価で反磁性なので、 ^1H や ^{13}C など NMR を用いる分子構造解析は容易である。

その一方で、触媒機能の中核となるタングステンそのものに着目した場合、 ^{183}W は $I = 1/2$ の核で、NMR 測定に魅力がある核種にみえる。しかし、低周波核であり、その相対感度は ^{13}C の約 6% と低く、報告例は限られている。¹⁾ 2020 年にはメタセシス反応を触媒するタングステンアルキリデン錯体を ^{183}W NMR で測定した報告がなされた。²⁾ 私たちは 2014 年から、独自開発したタングステン錯体の ^{183}W NMR の測定に取り組み、8 年目にようやく定常的に測定可能な条件を確立できたので報告する。

2. 実験

^{183}W NMR は日本電子株式会社製の低周波プローブを備えた JNM-ECA600(分子科学研究所機器センター, 10mm プローブ), JNM-ECZ600R(岡山大学自然生命科学研究支援センター, 10mm プローブ; 理化学研究所環境資源科学研究センター, 5mm プローブ)で行なった。サンプルは Wilmad-LabGlass Co.社の Low Pressure/Vacuum (LPV)チューブにアルゴン下で入れ、脱水脱気した重溶媒(C_6D_6 または CD_2Cl_2)に溶かした。

3. 結果および考察

標準的な低周波プローブに使う外径 10mm のチューブにサンプルを約 500mg、重溶媒 3mL 弱でサンプル溶液としてメーカー推奨の高さ 5cm になる。分子量が 600 程度の場合には、サンプル濃度が 0.3 M 程度となる。この条件において、1 の $^{183}\text{W}\{^1\text{H}\}$ NMR を測定したチャートを図 1 に示す。

積算回数は 2557 回、測定時間は 2 時間 21 分

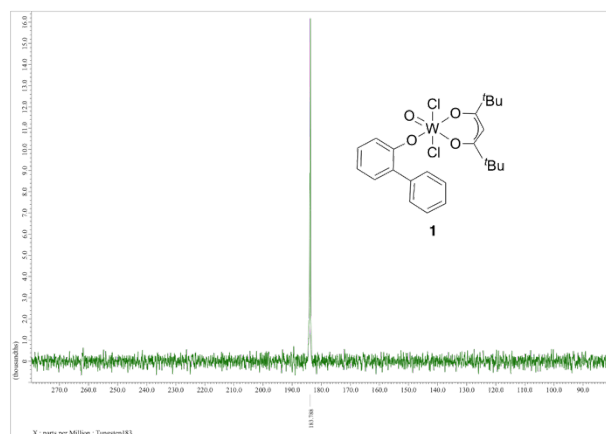


図 1. 錯体 1 の $^{183}\text{W}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトル

であり、実用上問題ない時間内で鋭いシグナルが十分な強度($S/N = 43:1$)で観測された。

タングステン核は緩和時間が長いとされており、当初は待ち時間を 20s に設定して測定していた。その後、緩和試薬($\text{Cr}(\text{acac})_3$)の添加を含めた試行錯誤を経て、現在検討中のタングステン錯体系では待ち時間は 2s でよいことがわかった。これら錯体の測定結果と分子構造の関係は当日、発表する。

また、 ^{183}W のシグナルは、分子内の水素との遠隔カップリングにより分裂して観測される場合があることもわかった。この現象については、類似錯体を含め各種方法で NMR を測定したが、現時点では明快な説明はできていない。

謝辞

本研究の一部は特別電源所在県科学技術振興事業(岡山県)の支援を受けた。分子科学研究所での測定にあたっては、長尾春代特任専門員の支援を受けた。

- 1) M. Minelli, J. H. Enemark, R. T. C. Brownlee, M. J. O'Connor, A. G. Wedd, *Coord. Chem. Rev.* **68**, 169, (1985).
- 2) J. Hillenbrand, M. Leutzsch, C. P. Gordon, C. Copéret, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 21758, (2020).

X線全散乱によるメチルアルミノオキシサンの構造解析

(JAIST) ○和田 透^{わだ とおる}・CHAMMINKWAN Patchanee^{たにいけ としあき}・谷池 俊明

1. 緒言

トリメチルアルミニウム（TMA）の分解と縮合によって得られるメチルアルミノオキサン（MAO）は、オレフィン重合用分子触媒にとって欠かすことのできない活性化剤であるが、その分子構造の詳細は未だに明らかにされていない。水や空気にも敏感であること（ゲル化の進行）、構造に分布が存在すること、結晶性の試料の単離が難しく、単結晶 X 線回折が実施できないなど、実験的な構造決定が困難なためである。そのため、分子量（凝固点降下・沸点上昇、質量分析）、Al と O の配位数（NMR）等の限られた実験的事実を満足する範囲の中で数多くの分子構造モデルが提案され、主に計算化学的な方法によって検証が行われてきた。

本研究では、長距離秩序構造を持たない物質のサブナノ～ナノスケールの構造情報を取得可能な X 線全散乱を用いて MAO の分子構造の解析を試みた。具体的には、参照となる低分子化合物を含め、これまでに提案されてきた 172 種の分子構造モデル^{1,2)}が X 線全散乱によってどのように分類され得るのかを検討し、実験的に得られた MAO の PDF と比較することにより、各分子構造の存在可能性を検討した。

2. 実験

石英キャピラリーに封入した MAO 試料（溶液 MAO、固体 MAO、東ソー・ファインケム株式会社）の X 線全散乱実験を SPring-8 BL04B2 にて実施した（61 keV）。測定された X 線散乱データを偏光、吸収、バックグラウンドによって補正し、得られた構造因子 $S(Q)$ をフーリエ変換することで原子二体分布関数（PDF、 $G(r)$ ）を得た。

3. 結果・考察

各分子構造からシミュレートされた PDF（DiffPy-CMI³⁾, $r = 0\text{--}15 \text{ \AA}$, $\Delta r = 0.03 \text{ \AA}$ ）を k-means clustering によって 5 つのグループに分類した（Fig. 1）。その結果、PDF の特徴が分子量の大小（Group 1 < 5 < 2,3,4）、吸着 TMA の多寡（Group 1,4 < 2,3,5）、そして構造の違い（Group 1：1-3 Al 原子、Group 3：チューブ状、Group 2,4,5：籠状・板状）に依存することが明らかになった。

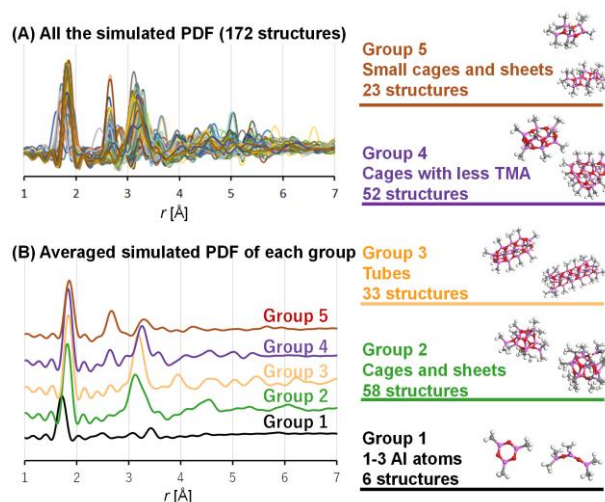


Fig. 1 (A) PDF simulation for 172 MAO molecular models (B) Average PDF of each group. Right: characteristics of each group and representative molecular models.

次に、実験的に得られた溶液 MAO の PDF に対して各分子構造を用いてフィッティングを実施した（Table 1）。最も残渣（ R_w ）が小さかった 10 構造はほぼ Group 2 に該当し、分子量 500–1,500 程度の籠状・板状構造が最も良く実験結果を再現することが示された。当日は別の MAO 試料の結果についても合わせて発表する。

Table 1 Fitting results for solution MAO: The 10 molecular models with the smallest residues (R_w).

Ranking	Structure ^a	R_w	Group
1	(10,5)	0.267	2
2	(10,2)	0.273	2
3	(13,7)	0.276	2
4	(12,6)	0.277	2
5	(8,5)	0.278	4
6	(10,4)	0.281	2
7	(11,2)	0.282	2
8	(11,3)	0.283	2
9	(12,2)	0.283	2
10	(11,4)	0.287	2

^a (x,y): x Al in the Al-O skeleton with y TMA molecules.

謝辞

試料を提供下さった東ソー・ファインケム株式会社に篤く御礼申し上げます。また、本研究は（公社）石油学会「研究助成金」の援助を受けて行われたものである。

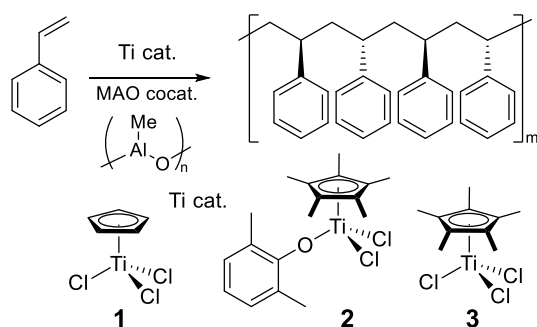
- 1) Z. Falls et al., *Macromolecules*, **47**, 8556–8569 (2014).
- 2) M. Linnolahti et al., *ChemPhysChem*, **18**, 3369–3374 (2017).
- 3) P. Juhás et al., *Acta Crystallogr. A*, **71**, 562–568 (2015).

溶液 XAFS 手法を用いたハーフチタノセン触媒による シンジオ特異的スチレン重合の機構解析

(都立大院理) いわせりゆうすけ いざわいつき きつかわそういち やまざえせいじ のむらことひろ
○岩瀬 龍 祐・伊澤 樹・吉川 聡一・山添 誠司・野村 琴広

1. 緒言

ハーフチタノセン錯体、 CpTiCl_3 (**1**), $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (**2**), Cp^*TiCl_3 (**3**)は、シンジオタクチックポリスチレンの合成触媒として知られている^{1,2)}。最近の溶液 XAFS 測定による $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ ($\text{Cp}^* = \text{Cp}$, $^i\text{BuC}_5\text{H}_4$) 触媒によるシンジオ特異的スチレン重合の機構解析では、MAOではなく、スチレンの添加により中心金属が還元された中性の3価錯体が活性種として作用することが示唆された³⁾。従って、この事実が一般的なチタン錯体触媒に共通の事実であることを確認するために、種々のハーフチタノセン触媒を用いたスチレン重合の機構解析に取り組んだ (Scheme 1)。



Scheme 1

2. 実験

触媒は既報により合成し、スチレン重合は触媒や溶媒（トルエン）、メチルアルミノキサン（d-MAO, 東ソー・ファインケム TMAO より別途調製）存在下で行った。合成したポリマーは所定の精製操作の後、GPCで分子量・分子量分布を測定した。XANESスペクトルは、SPRING-8 BL01B1で測定した。

3. 結果および考察

Figure 1に、トルエン溶液中のTi K-Edge XANESスペクトルを示す。錯体**1**および**2**にMAOを添加すると、Pre-edge peakの変化など錯体の構造変化は観察されたが、Edge peakのシフトに伴う価数変化は観察されなかった。一方、スチレンをさらに添加するとスペクトルが低エネルギーシフトし、3価種の生成が観察された。この事実は既報の結果^{3,4)}と一致し、この種のチタン錯体触媒でもスチレンにより還元された3価種が触媒活性種であることが示唆された。実際、XANESスペクトルで3価種が生

成している錯体は、スチレン重合に高活性を示した (Table 1)。発表では結果の詳細を報告予定である。

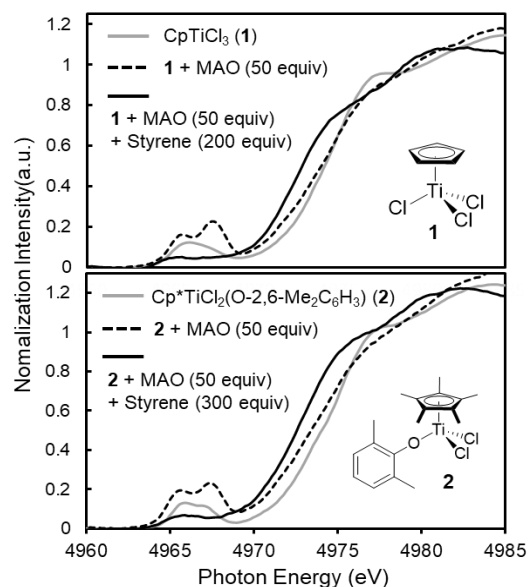


Figure 1. Ti K-edge XANES spectra (in toluene at 25 °C) for **1** or **2** upon addition of MAO or MAO + Styrene.

Table 1. Syndiospecific styrene polymerization by CpTiCl_3 (**1**) or $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (**2**) –MAO catalyst system^a

cat. (μmol)	cocat.	time /min	activity ^b	M_n^c $\times 10^{-4}$	M_w/M_n^c
1 (2.0)	d-MAO	15	1360	16.8	2.74
1 (2.0)	d-MAO	30	1750	13.1	2.59
2 (2.0)	d-MAO	15	67	30.5	2.39
2 (2.0)	d-MAO	30	153	60.4	2.83
1 (2.0)	Al^iBu_3	30	—	—	—

^a Conditions: styrene 4.5 mL, toluene 0.5 mL, 25 °C, d-MAO (116 mg, 2.0 mmol). ^b Activity = kg-sPS / mol-Ti·h. ^c GPC data in *o*-dichlorobenzene vs polystyrene standards.

References

- Tomotsu, N.; Ishihara, N.; Newman, T. H.; Malanga, M. *T. J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 167.
- Byun, D.-J.; Fudo, A.; Tanaka, A.; Fujiki, M.; Nomura, K. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5520.
- Nomura, K.; Izawa, I.; Yi, J.; Nakatani, N.; Aoki, H.; Ina, T.; Mitsudome, T.; Tomotsu, N.; Yamazoe, S. *Organometallics* **2019**, *38*, 4497.
- Yi, J.; Nakatani, N.; Nomura, K. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 8008.